



**Gustavo André Castro
Ferreira Marques**

**ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO DE
ESTABILIDADE DIMENSIONAL CONTROLADA**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Professor Doutor Alexandre Gandini, Investigador de Elevado Mérito do CICECO.

o júri

presidente

Prof. Dr. José Joaquim Cruz Pinto
professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Adélio Miguel Magalhães Mendes
professor associado com agregação na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Prof. Dr^a. Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons
professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Alessandro Gandini
investigador de elevado mérito do Ciceco/Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à minha família, em particular aos meus pais, por serem tão especiais.

agradecimentos

Aos meus orientadores, Professora Doutora Ana Barros e Professor Doutor Alexandre Gandini, por toda a disponibilidade, incentivo e apoio prestado.

A todos os meus colegas da empresa Flexipol-Espuma Sintéticas S.A., em especial à equipa da Engenharia do Produto, sem vocês este trabalho não seria possível.

À equipa do Lepae da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em especial ao Professor Doutor Adélio Mendes e Lúcia, fizeram-me sentir em casa.

Aos meus amigos, obrigado por sempre alimentarem os meus sonhos e pela festa de anos surpresa, quando apenas pensava que iria ser mais uma noite a escrever a tese.

palavras-chave

poliuretano, espumas flexíveis, estabilidade dimensional, permeação CO₂ e ar atmosférico.

resumo

No presente trabalho estudou-se o processo de contracção e abertura celular das espumas flexíveis de poliuretano, com o objectivo de desenvolver espumas de elevada estabilidade dimensional e baixa permeabilidade ao ar.

Neste trabalho foi desenvolvido um método para testar a influência do arrefecimento das espumas de PU e da permeação de gases através das membranas das células, na contracção das espumas flexíveis de PU. O método desenvolvido baseou-se na utilização de uma parafina para a impermeabilização dos provetes de espuma e na posterior medição do seu volume através do deslocamento de um líquido. Além de permitir a medição do volume dos provetes a parafina líquida também permitiu isolar os provetes de espuma de trocas gasosas.

Através de imagens de SEM de espumas com diferentes permeabilidades ao ar, conseguiu-se relacionar a permeabilidade ao ar das espumas flexíveis de PU com a área de membrana aberta das suas células. Tendo-se verificado que existe a formação de membranas intactas, com ruptura parcial e totalmente abertas nas faces dos dodecaedros, cujas arestas são as estruturas das células.

Foi desenvolvido um método para a síntese de membranas de PU, que permitiu testar a influência da estrutura química de diferentes poliois e isocianatos na selectividade CO₂/ar atmosférico. Com o uso de diferentes poliois e isocianatos foi testada a influência da MW dos poliois, número de reticulações, estrutura rígida e flexível das cadeias de PU, percentagem de sólidos SAN (estireno-acrilonitrilo) e proporção de grupos NCO/OH na selectividade CO₂/ar atmosférico das membranas. Para a determinação da selectividade das membranas foi utilizado o método de time-lag.

Neste estudo, conseguiu-se ainda determinar diferenças de cerca de uma ordem de grandeza na selectividade ao CO₂ e ar atmosférico nas membranas de PU. Tendo-se verificado que a maior permeação ao CO₂ está relacionada com a sua elevada solubilidade na matriz polimérica das membranas.

keywords

polyurethanes, flexible foams, dimensional stability, membrane permeation CO₂ and atmospheric air.

abstract

With this project, we have studied the processes of contraction and cell opening in polyurethane flexible foams, the goal being to produce foams with high dimensional stability and low air permeability.

A method has been developed to test the decrease of foam buns temperature and gas permeation in the shrinkage of flexible PU foams. This method is based on the impermeabilization of foam samples with wax, and volume determination by liquid volume displacement. Besides the impermeabilization through liquids it has been used to isolate the foam to gas exchanges.

With SEM images of foams with different air permeability, a relationship could develop between the open area of cell membranes and air permeability. It has been verified the formation of cell membranes fully closed, partially open and fully open, where we can see the structure of the cells.

A method has been developed to produce dense PU membranes, used to test the behaviour of different polyols and isocyanates structures in the selectivity to CO₂/atmospheric air. Using different polyols and isocyanates structures we may test the influence of MW, the number of reticulations, the rigid and flexible structure of polymeric chains, SAN solid contents and the proportion of NCO/OH in the selectivity of membranes to CO₂/atmospheric air. Time-lag method has been used to determine the selectivity.

In this study we have measured a difference of CO₂ to air permeation of ten to fifteen and conclude that the higher permeation rate of CO₂ was related to the solubility of this gas in the PU membranes.

Índice

Lista de Figuras.....	9
Lista de Tabelas.....	11
Lista de Símbolos	12
Capítulo I -Introdução.....	13
1.0-Consumo e Mercado	14
2.0-Espumas Flexíveis	16
2.1-Espumas FB de permeabilidade ao ar.....	17
3.0-Processo de produção de espumas FB de baixa permeabilidade ao ar.....	18
3.1-Parâmetros do Processo.....	20
4.0-Química e Física do Processo de Produção de Espumas FB de baixa permeabilidade ao ar	20
4.1-Principais reacções químicas e morfologia.....	20
4.2-Expansão da espuma	22
4.2.1-Condicionamento das matérias-primas	22
4.2.2-Processo de mistura das matérias-primas	23
4.2.3-Dinâmica do crescimento da espuma.....	26
5.0-Processo de abertura celular das espumas.....	28
6.0-Processo de contracção das espumas de PU.....	30
7.0-Permeação de gases através de membranas poliméricas de PU.....	32
Capítulo II -Experimental.....	37
1.0-Identificação dos factores determinantes no processo de contracção de uma espuma de PU	37
1.1- Produção de espumas	37
1.2-Determinação do volume dos provetes de espuma.....	38
1.2.1-Medição de ângulos de contacto.....	38
1.2.2-Determinação do volume da espuma através da sua impermeabilização.....	39
1.3-Characterização do bloco de espuma em termos de permeabilidade ao ar e densidade	40
1.4-Determinação do perfil de temperaturas do bloco de espuma formulação A	41
1.5-Determinação da relação entre a temperatura e a contracção da espuma de PU	41
1.6-Determinação da relação entre a contracção da espuma de PU e a permeação de gases.....	41
2.0-Determinação da influência da percentagem de área aberta da membrana na permeabilidade ao ar das espumas flexíveis de PU.....	43
2.1-Formulação de espuma utilizada	43
2.2-Obtenção de espumas com diferentes percentagens de área aberta de membrana das células	43
2.3-Determinação da área aberta das espumas de PU.....	45

3.0-Influência do tipo de isocianato, poliol e relação entre a proporção de grupos OH e NCO na permeação de CO₂ e ar das espumas de PU	46
3.1-Produção das membranas	46
3.2-Characterização da espessura das membranas produzidas	48
3.3-Determinação da permeação ao CO ₂ e ar atmosférico e ar das membranas de PU	48

Capítulo III -Resultados e Discussão..... 51

1.0-Determinação dos factores determinantes no processo de contracção de uma espuma de PU	51
1.1-Formulações utilizadas	51
1.2-Characterização do bloco de espuma em termos de permeabilidade ao ar e densidade	52
1.3-Determinação do volume dos provetes de espuma.....	53
1.4-Influência da temperatura e permeação de gases na contracção da espuma de PU	56
2.0-Determinação da influência da percentagem de área aberta da membrana na permeabilidade ao ar das espumas flexíveis de PU.....	60
2.1-Obtenção de espumas com diferentes percentagens de área aberta de membrana das células	60
3.0-Influência do tipo de isocianato, poliol e relação entre a proporção de grupos OH e NCO na permeação de CO₂ e ar das espumas de PU	68
3.1-Síntese das membranas.....	69
3.2-Formulações utilizadas.....	71
3.3-Characterização da espessura das membranas sintetizadas	72
3.4-Determinação da selectividade das membranas ao CO ₂ /ar atmosférico	74

Capítulo IV -Conclusões e Trabalho Futuro 80

1.0-Conclusões.....	80
2.0-Trabalho futuro.....	81

Bibliografia 83

Capítulo V -Apêndices 85

Apêndice A-Permeabilidades ao ar do bloco de espuma produzido na máquina piloto com a formulação A	85
Apêndice B-Variação do volume com o tempo para as espumas de PU ensaiadas.....	86
Apêndice C-Permeabilidades ao ar das espumas utilizadas para o estudo de SEM.....	87
Apêndice D-Imagens de SEM espumas FB de PU	89
Apêndice E-Characterísticas das matérias-primas utilizadas para a produção das espumas e membranas de PU	94
Apêndice F-Esquema instalação utilizada para a medição da selectividade CO₂/ar.....	95
Apêndice G-Gráficos P(permeado)/tempo para o ar e CO₂	96
Apêndice H-Fotos SEM das membranas utilizadas para determinação espessura	99

Lista de Figuras

Figura I.1-Esquema da morfologia das cadeias de um poliuretano.....	13
Figura I.2-Distribuição do consumo mundial de polímeros 2004.	14
Figura I.3-Consumo mundial de Poliuretanos (2000-2004).	15
Figura I.4-Principais aplicações dos PU.....	15
Figura I.5-Consumo mundial (%) de PU por tipo de material.	16
Figura I.6-Esquema de uma instalação industrial de produção de espuma em bloco com a tecnologia “Planni-Block” e “Falling Plates”.....	19
Figura I.7-Mecanismo de formação de uma ligação uretano catalisada com TEDA [17]. .	21
Figura I.8-Mecanismo de formação de CO ₂ e ureia através da reacção de um diisocianato com água [17].	22
Figura I.9-Processo de permeação de um gás através de uma membrana.....	34
Figura I.10-Exemplo de um gráfico da pressão do permeado (P _{permeado}) em função do tempo obtido pelo método de Time-Lag.	36
Figura II.1-Máquina Piloto: a) Tanques e linhas de poliols e de isocianato; b) Tanques e linhas de aditivo, de activador e de octoato de estanho; d) Cabeça de agitação em produção; d) Plano de crescimento da espuma produzida.....	38
Figura II.2- a)-Montagem utilizada para impermeabilização dos provetes; b)-Recipiente desenvolvido para recolha e medição do volume por deslocamento de um líquido; c) e d)-Provetes antes e depois de impermeabilização.....	40
Figura II.3-Porosímetro construído segundo norma ISO 9237.	44
Figura III.1-Instabilidade dimensional da espuma produzida com a formulação A.	52
Figura III.2-Esquema dos provetes retirados para controlo de permeabilidade ao ar.	53
Figura III.3-Medição ângulo contacto de uma gota de: 1-Água; 2-Hexano.....	55
Figura III.4-Perfil de temperaturas obtido num bloco de produção industrial da espuma da formulação A.	56
Figura III.5-Provetes de espuma para : a) t=0min e b) t=60 min para T=116°C.....	57
Figura III.6-Variação do volume das espumas produzidas com a formulação A ao longo do tempo para diferentes temperaturas e para provetes que foram isolados com uma camada de parafina.	57
Figura III.7-Gráfico correspondente às permeabilidades dos vários provetes.	64
Figura III.8-Fotos de SEM ampliação de 35X dos provetes: a) nº1 e b) 36.....	65
Figura III.9-Esquema da morfologia das células das espumas de PU.....	65
Figura III.10-Imagem de SEM da espuma nº2 com aumento de 100X.....	66
Figura III.11-Mecanismo de formação de uma ureia a partir do isocianato 2,4 TDI.....	70
Figura III.12-Imagem SEM membrana formulação N, utilizada para determinação de espessura.....	72
Figura III.13-Imagens de SEM da membrana correspondente à formulação K, onde são visíveis bolhas no seu interior.	73
Figura V.1-Esquema dos provetes retirados das várias zonas do bloco.....	88
Figura V.2-Imagens SEM dos provetes de espumas formulação A e B numerados de 1 a 36.	93
Figura V.3-Esquema da instalação utilizada para medir selectividades membranas PU ao CO ₂ /ar atmosférico.	95
Figura V.4-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO ₂ para a membrana da formulação F.....	96

Figura V.5-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO ₂ para a membrana da formulação I.....	96
Figura V.6-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO ₂ para a membrana da formulação J.	96
Figura V.7-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO ₂ para a membrana da formulação K.....	97
Figura V.8-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO ₂ para a membrana da formulação L.	97
Figura V.9-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO ₂ para a membrana da formulação M.	97
Figura V.10-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO ₂ para a membrana da formulação N.	98
Figura V.11-Determinação da espessura das membranas E e I.....	99
Figura V.12-Determinação da espessura das membranas K e L.	99
Figura V.13-Determinação da espessura das membranas M e N.....	99
Figura V.14-Determinação da espessura da membrana O.	100

Lista de Tabelas

Tabela I-1-Tipo de espumas poliéter e poliéster.	Error! Bookmark not defined.
Tabela II-1-Concentrações de NaOH utilizadas.....	44
Tabela II-2-Tempos de residência nas soluções de NaOH com várias concentrações.....	44
Tabela II-3-Tempos de residência sol. NaOH 20% W/W.....	45
Tabela II-4-Formulações utilizadas para a produção das membranas de PU.....	48
Tabela III-1-Formulações utilizadas na produção das espumas de PU.....	52
Tabela III-2-Ângulos de contacto entre a espuma de formulação A e os vários líquidos testados.	54
Tabela III-3-Permeabilidades ao ar dos ensaios realizados na 1ªFase.....	61
Tabela III-4-Permeabilidades ao ar provetes sujeitos a tratamento com sol. NaOH 20%. ...	62
Tabela III-5-Características físicas das membranas produzidas.....	72
Tabela III-6-Espessuras das membranas determinadas por SEM.	73
Tabela III-7-Valores de Difusividade para as membranas produzidas.....	76
Tabela III-8-Valores das selectividades (α) CO ₂ /Ar para as várias membranas ensaiadas.	78
Tabela V-1-Valores das permeabilidades ao ar (l/m ² .s) a 100Pa ao longo do comprimento, largura e altura do bloco (espessura dos provetes 5mm).....	85
Tabela V-2-Valores do volume dos provetes de espuma formulação A ao longo do tempo para várias temperaturas e com diferentes impermeabilizações.....	86
Tabela V-3-Permeabilidades ao ar dos provetes recolhidos em diferentes zonas do bloco e com diferentes formulações.....	87
Tabela V-4-Características dos poliois utilizados.	94
Tabela V-5-Características dos isocianatos utilizados.	94

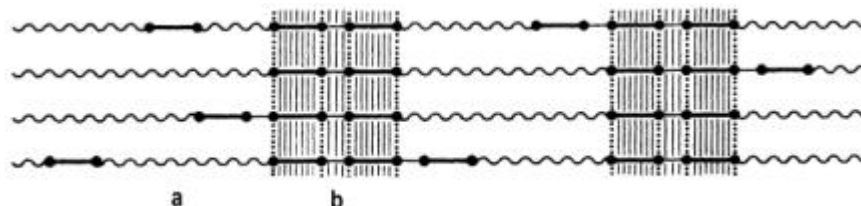
Lista de Símbolos

A-Área célula de permeação (m^2)
 CASE-Cast, sealants and elastomers
C,n-Concentração de gás (mol/m^3)
D-Difusividade (m^2/s)
 DMF-Dimetilformamida
E-energia específica (J/Kg)
 FB-Flame bonding
 ISO-Isocianato
J-Fluxo do gás ($\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$)
K-Constante de Henry ($\text{Pa}.\text{m}^3/\text{mol}$)
l-espessura (m)
P-Pressão (N/m^2)
P_e-Permeabilidade ($\text{mol}/\text{m}.\text{s}$)
 PTFE-Politetrafluoroetileno
 PU-Poliuretanos
Q_t-Fluxo molar de gás por unidade de área ($\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$)
r-raio (m)
R-constante gases perfeitos ($\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
 RIM-Reaction injection molding
S-Solubilidade (mol/m^3)
 SEM-Scanning electronic microscopy
t-tempo (s)
T-Temperatura (K)
T_g-Temperatura de transição vítrea (K)
 TDA-Toluenodiamina
 TDI-Toluenodiisocinato
 TEDA-Trietilenodiamina
x-distância (m)
V-Volume (m^3)
 γ -tensão interfacial (N/m)
 ρ -massa volúmica (Kg/m^3)

Capítulo I -Introdução

Foi no ano de 1937 que Otto Bayer, considerado por muitos, o pai dos poliuretanos, desenvolveu e deu uma aplicação pratica a este novo tipo de materiais. Otto Bayer, através de uma reacção de polimerização por etapas conseguiu sintetizar uma nova classe de polímeros em que existe a repetição de um tipo de ligação (ligação uretano). Esta ligação é conseguida através da reacção de um grupo cianato com um grupo hidroxilo [1].

A obtenção de poliuretanos lineares ou reticulados está relacionada com o uso de compostos com funcionalidade 2 ou superior, respectivamente. A grande variedade de poliois e isocianatos permite a obtenção de produtos com grande diversidade ao nível das suas características físicas. As suas excelentes propriedades resultam de uma estrutura constituída por segmentos flexíveis, resultantes dos poliois, e por uma parte rígida resultante dos grupos uretano ou dos grupos ureia, que permitem a obtenção de reticulações físicas [2].



a)- Segmentos flexíveis, b) - Segmentos rígidos (com reticulações físicas)

Figura I.1-Esquema da morfologia das cadeias de um poliuretano.

Além das particularidades dos poliuretanos ligadas à sua estrutura química, existe ainda a possibilidade do aproveitamento de uma reacção química que permite a formação de CO_2 e a consequente obtenção de um polímero celular sem a utilização de expansores físicos. Esta reacção é a chamada reacção de expansão (gás) dos PU celulares e resulta de uma reacção fortemente exotérmica entre duas moléculas isocianato e uma de água, originando a formação de uma ureia e de CO_2 [3].

1.0-Consumo e Mercado

Os poliuretanos em 2004 ocupavam a quinta posição no consumo mundial de polímeros, representando cerca de 5% do consumo total [4]. Com estes dados podemos constatar que esta classe de polímeros não é uma “commodity” mas sim um tipo de material utilizado em aplicações específicas em que são requeridas propriedades especiais (figura I.2).

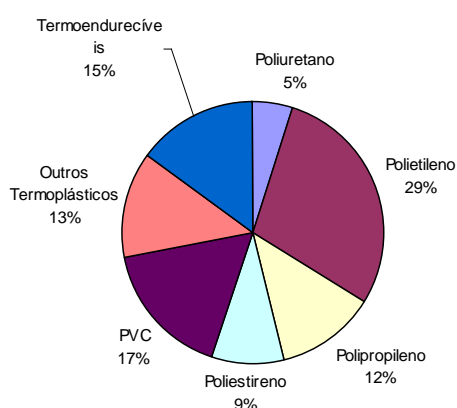


Figura I.2-Distribuição do consumo mundial de polímeros 2004.

Os poliuretanos são a classe de polímeros mais versátil que existe. Eles podem apresentar-se na forma de elastômeros, termoplásticos, espumas rígidas, espumas flexíveis, adesivos, selantes e revestimentos. O seu consumo ao longo dos últimos anos tem vindo a aumentar e a diversificar-se (figura I.3) [4].

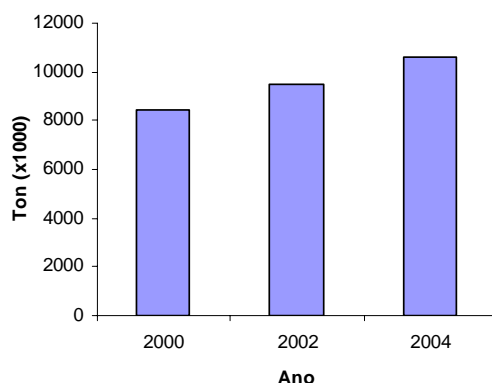


Figura I.3-Consumo mundial de Poliuretanos (2000-2004).

A maior indústria em termos de consumo de poliuretanos continua a ser o mobiliário e a colchoaria [3]. Neste tipo de indústria a grande maioria dos PU utilizados são as espumas flexíveis. A indústria automóvel tem aumentando de ano para ano a sua importância no consumo mundial de PU, sendo neste momento o segundo maior mercado (figura I.4). As espumas flexíveis e semiflexíveis representam o maior consumo neste mercado, estando presentes nos assentos, absorvedores de impacto, isolamento sonoro, etc.

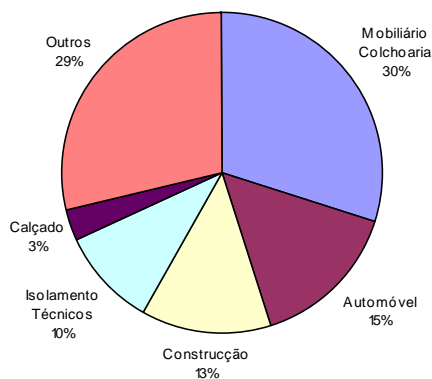


Figura I.4-Principais aplicações dos PU.

As espumas flexíveis continuam a ser hoje em dia o tipo de poliuretanos mais consumido no mundo, representando cerca de 44% do consumo total. Em segundo lugar, aparecem as espumas rígidas e os CASE (cast, sealants and elastomers) com uma produção

muito semelhante (figura I.5) [4]. Para além destas aplicações, já clássicas dos PU, estes começam a aparecer como polímeros de alto desempenho na indústria médica, aeroespacial e automóvel.

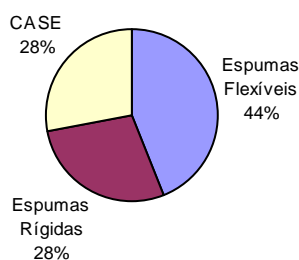


Figura I.5-Consumo mundial (%) de PU por tipo de material.

2.0-Espumas Flexíveis

Tal como já foi referido o consumo de espumas flexíveis está muito associado à indústria da colchoaria e mobiliário, onde cada vez mais se requer uma forte componente de inovação (figura I.4). Além disso, têm surgido outras oportunidades de utilização em aplicações de engenharia, que requerem igualmente uma forte componente de investigação e desenvolvimento. Assim, a maioria dos produtores de espumas flexíveis apresentam uma gama de produtos bastante alargada. As espumas flexíveis estão divididas em duas grandes categorias, as espumas poliéter e poliéster e dentro destas duas categorias existe uma subdivisão em vários tipos de espuma que está relacionada com as suas propriedades e aplicações (tabela I.1). As espumas poliéter são as mais versáteis pois apresentam uma maior gama de propriedades, resistindo melhor à hidrólise e tendo processos de produção mais simples [2]. As espumas de poliéster apresentam uma boa resistência aos óleos e solventes bem como boas propriedades de adesão a outros substratos através da foamização à chama. As espumas de poliéter têm um mercado bastante superior ao das espumas de poliéster.

Tabela I.1-Tipo de espumas poliéter e poliéster.

Espumas Poliéter	Espumas Poliester
Espumas de baixa densidade	Espumas de baixa densidade
Espumas de alta densidade	Espumas de alta densidade
Espumas Hipersoft	Espumas com elevada nº de células
Espumas Hidrofilicas	Espumas extra duras
Espumas Viscoelásticas	Espumas de baixa permeabilidade
Espumas Extra duras	
Espumas Mar	
Espumas Antiestáticas	
Espumas Alta Resiliência	
Espumas FB de baixa permeabilidade ao ar	
Espumas Reticuladas	

2.1-Espumas FB de permeabilidade ao ar controlada

Um dos tipos de espuma que tem conhecido um aumento bastante acentuado do seu consumo, são as espumas para foamização à chama. Apesar de não ser um tipo novo de espumas, nos últimos anos o seu consumo aumentou devido a uma crescente utilização na indústria automóvel para reforçar e permitir um melhor manuseamento dos tecidos utilizados em diversas partes do automóvel [5]. Assim, todos os tecidos utilizados nos painéis laterais das portas, nos tectos, nas capas dos assentos dos automóveis e mesmo nos pilares do habitáculo são revestidos por uma camada de espuma que normalmente tem um espessura entre 3 e 8 mm [5].

Apesar das espumas poliéster serem hoje em dia as mais utilizadas para aplicações de colagem através de foamização à chama, começa-se cada vez mais a utilizar espumas de poliéter para esta aplicação. Tal deve-se ao facto de este tipo de espuma possuir melhores propriedades físicas e apresentar uma boa adesividade no processo de foamização à chama. Este novo tipo de espumas poliéter com boas propriedades de foamização à chama é designado por espumas FB (“Flame Bonding”) [5]. Esta classe de espumas, permitiu desenvolver novos processos de produção de assentos e encostos de cabeça, entre os quais se destaca o processo de produção “in situ”.

O processo “in situ” consiste na foamização à chama de placas de espuma com espessuras finas, entre 4,0 e 6,0mm, aos tecidos que são utilizados na confecção de capas [6]. Estas capas são colocadas na armação metálica dos bancos e encostos de cabeça, sendo posteriormente injectada, através de uma máquina de RIM (“reaccion injection molding”), uma mistura de PU reactiva que vai formar a espuma do assento e encosto de cabeça. As espumas utilizadas neste processo têm de apresentar uma permeabilidade ao ar controlada, e muito baixa, de forma a evitar a penetração da mistura reaccional injectada através de RIM no tecido dos assentos e encostos de cabeça. Devido a este facto, a compreensão e o controlo dos parâmetros que condicionam a abertura celular das células deste tipo de espumas de PU passou a ser crucial para a obtenção de espumas conformes para aplicação neste processo de fabrico.

3.0-Processo de produção de espumas FB de baixa permeabilidade ao ar

As espumas FB de baixa permeabilidade ao ar são produzidas através de um processo chamado de espumação em bloco contínuo. O processo de espumas em bloco contínuo começa no armazém de matérias-primas. Aqui, as matérias-primas são recebidas e armazenadas. As condições de armazenamento e acondicionamento das matérias-primas são muito importantes para a reprodutibilidade e qualidade da espuma [1], tal como será discutido em detalhe mais detalhe no ponto 4.2.1. Depois de devidamente acondicionados os vários componentes da formulação são dosificados através de bombas de alta pressão, que têm uma grande precisão, visto que pequenas variações em alguns componentes podem ter consequências desastrosas no produto final [2]. Normalmente os produtos que são designados por aditivos (silicones, aminas, corantes, antioxidantes, ignífugantes, compostos organometálicos, etc) são injectados num colector por onde passa o polioliol e arrasta-os para a cabeça de agitação. Na cabeça de agitação, são injectados o isocianato e a água, que vão reagir com o polioliol “activado” proveniente do colector. A mistura dos componentes na cabeça de agitação é provocada por um agitador de alta velocidade que tem uma geometria especial de forma a provocar uma boa homogeneização da mistura reaccional. Para além da agitação provocada pelo agitador mecânico, a energia mecânica resultante da pulverização dos componentes que entram na cabeça de agitação através de

injectores, também contribui para que se obtenha uma boa homogeneização [7]. A velocidade de agitação pode atingir valores de cerca de 5000 r.p.m. O volume da cabeça de agitação também é um factor importante na eficiente mistura dos componentes, visto que regula o tempo de residência da mistura reaccional antes de ser depositada no transportador. Depois de passar pela cabeça de agitação a mistura reaccional é conduzida através de um sistema de regulação de pressão antes de ser depositada no transportador (figura I.6) [8]. A pressão na cabeça de agitação é um parâmetro muito importante no processo de formação da estrutura celular da espuma como vai ser explicado no ponto 4.4.2. A deposição da mistura reaccional pode ser feita de diferentes formas dependendo do tipo de máquina e processo que se utiliza para a produção dos blocos de espuma.

O tipo de máquina mais utilizado hoje em dia é o chamado de “Falling plates” com sistema “Planni-block” e paredes do túnel motorizadas (figura I.6). Numa máquina de espumação em bloco é realizada a dispensa contínua de papéis nos laterais, fundo e topo, de forma a evitar que as paredes da máquina e transportadores sejam sujos (3 e 4 figura I.6). Após a deposição da mistura reaccional no transportador da máquina na horizontal, existe uma ligeira inclinação provocada pelos “falling-plates” de forma a minimizar as tensões e distribuição de propriedades entre o cimo, meio e fundo do bloco de espuma (4 figura I.6). Na parte superior do bloco são colocadas uma série de grades, cuja tensão é controlada, de forma a obtermos blocos planos e com um melhor aproveitamento (6 figura I.6). A mistura reaccional após ter sido depositada no transportador sofre uma série de alterações ao nível químico e físico que vão permitir a sua transformação num polímero celular no estado sólido e a recolha dos papéis no final do processo (1 figura I.5).

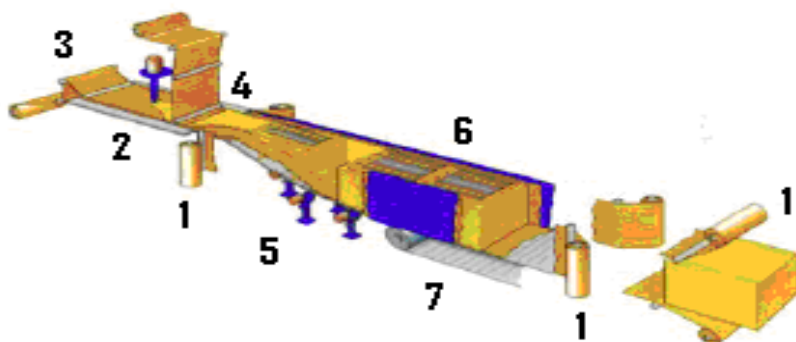


Figura I.6-Esquema de uma instalação industrial de produção de espuma em bloco com a tecnologia “Planni-Block” e “Falling Plates”.

3.1-Parâmetros do Processo

A produção de uma espuma de poliuretano de boa qualidade, depende das condições do processo e da sua estabilidade. No entanto, o verdadeiro segredo de uma espuma está na sua formulação química. A utilização de compostos químicos com uma determinada estrutura e na proporção correcta, permite a obtenção de espumas flexíveis com as propriedades químicas e físicas desejadas. Apesar de em alguns casos a estrutura química das várias matérias-primas e a sua influência nos processos químicos e físicos que resultam na espuma flexível de PU já estar determinada, não podemos ainda dizer que o desenvolvimento de formulações para espumas de PU ainda não seja um processo muito empírico. Presentemente o sucesso das formulações de espumas flexíveis, depende muito da experiência do formulador e de processos de tentativa-erro, visto que ainda é impossível simular um processo de produção de uma espuma de PU baseado nos conhecimentos sobre a influência dos vários parâmetros do processo e da estrutura química das matérias-primas. No entanto, podemos fazer algumas generalizações e identificar tendências para a influência de algumas matérias-primas no processo e no produto final.

4.0-Química e Física do Processo de Produção de Espumas FB de baixa permeabilidade ao ar

4.1-Principais reacções químicas e morfologia

A produção de espumas flexíveis é um processo de polimerização por etapas. Ou seja, no início da reacção existe uma conversão de monómero ou grupos funcionais elevada, mas formam-se apenas dímeros, trímeros, etc e só após tempos de reacção mais longos obtemos cadeias poliméricas com massas moleculares mais elevadas. Na produção de espumas flexíveis utilizam-se normalmente poliois e por vezes isocinatos com funcionalidade superior a 2. Portanto, existe a formação de polímeros reticulados, cujo grau de reticulação depende da funcionalidade e massa molecular dos isocianatos e poliois utilizados [2].

A produção de espumas flexíveis de poliuretano resulta de duas reacções principais. Uma delas é a chamada reacção de gel, que resulta da combinação de um grupo hidroxilo com um grupo isocianato formando uma ligação uretano (figura I.7). Esta reacção é catalisada por amins terciárias, sendo a velocidade desta controlada pela estrutura química das amins utilizadas [4]. Na figura I.6 está representado um possível mecanismo para a formação de uma ligação uretano a partir de um diisocinato e de um diol através da catálise de uma amina terciária. Neste mecanismo a diamina terciária utilizada é a trietileno diamina, normalmente chamada de TEDA [2].

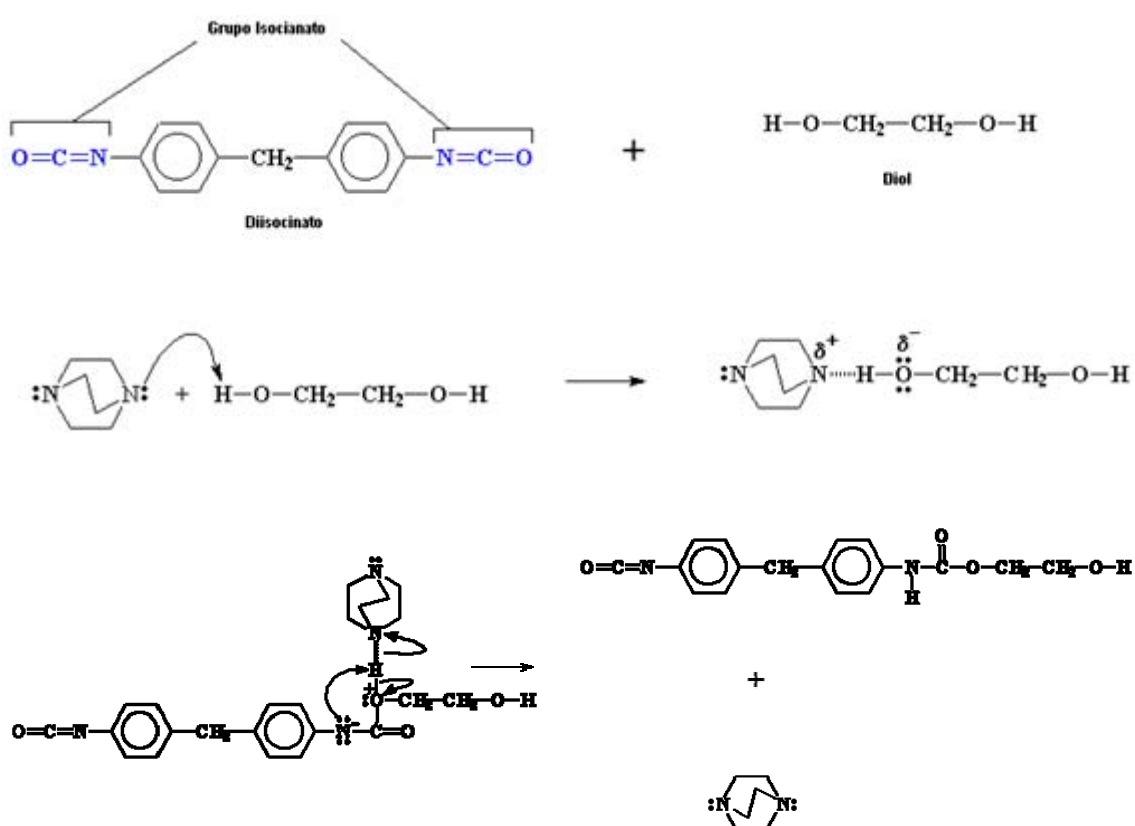


Figura I.7-Mecanismo de formação de uma ligação uretano catalisada com TEDA [17].

A chamada reacção de gás, por sua vez, resulta de uma reacção da água com um dos grupos isocianato, levando à formação inicial de ácido carbâmico (figura I.8). Posteriormente o ácido carbâmico vai dar origem a CO_2 e a uma amina, que por sua vez, vai reagir com outro grupo isocianato dando origem a uma ureia. O CO_2 da reacção de gás

na maioria das espumas flexíveis de poliuretano é utilizado na expansão e formação de um polímero celular, pelo que é chamado “expansor químico” [2].

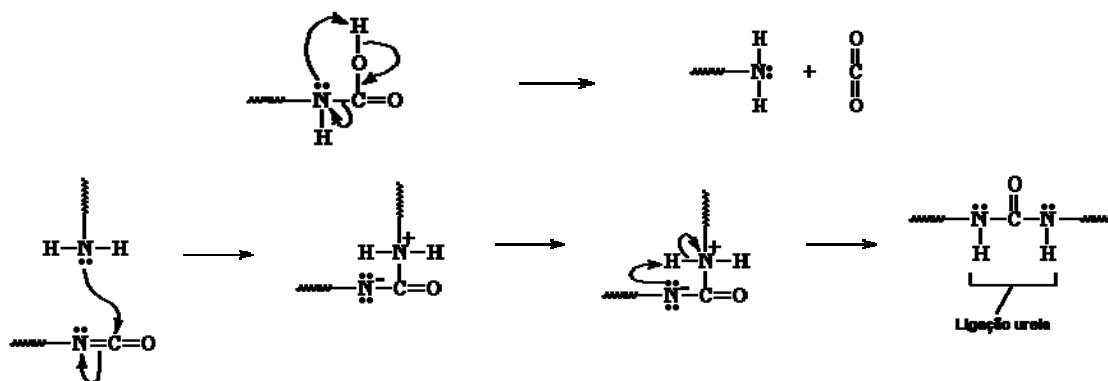


Figura I.8-Mecanismo de formação de CO_2 e ureia através da reacção de um diisocianato com água [17].

O controlo da velocidade relativa destas duas reacções é uma das principais dificuldades no processo de produção de espumas de PU [1], pois o balanço incorrecto destas duas reacções pode provocar vários defeitos na qualidade da espuma. Se a reacção de gás ocorrer muito rápida pode originar problemas de fendas na espuma, densificações no fundo do bloco e provocar mesmo, em último caso, o colapso total da espuma. Por outro lado, se tivermos uma reacção de gel muito rápida, podemos originar espumas com baixa permeabilidade ao ar, em que a maioria das células da espuma estão fechadas o que pode provocar em último caso, a contracção parcial ou total do bloco de espuma.

4.2-Expansão da espuma

O processo de expansão nas espumas de PU é de extrema importância, visto que dele vai depender a densidade, a estrutura celular e a permeabilidade ao ar das espumas. Além de ser uma etapa muito sensível do processo de produção, onde podem ocorrer defeitos como as fendas, as densificações e colapsos na espuma.

4.2.1-Condicionamento das matérias-primas

Tal como referido no ponto 3.0, os factores que condicionam o processo de fabrico de uma espuma de PU são muitos. Entre os mais importantes está o condicionamento das

matérias-primas. Estas devem estar a uma temperatura adequada quando são dosificadas à cabeça de agitação da máquina de espumação. A quantidade de gás dissolvido nas mesmas também deve ser controlada. Normalmente, faz-se o armazenamento das matérias-primas numa zona climatizada e o tempo de repouso das mesmas antes da produção é controlado. Por vezes, também se utilizam permutadores de calor entre os tanques e a cabeça de agitação da máquina. O tempo de repouso apesar de não ser uma garantia inequívoca da quantidade de ar dissolvida e da quantidade de ar ocluído nas matérias-primas (bolhas), é importante para tentar homogeneizar estes parâmetros [7]. O ar ocluído nas matérias-primas provoca problemas de “pin holes” nas espumas de PU e pode mesmo provocar variações na permeabilidade ao ar e estrutura celular.

O ar dissolvido nas matérias-primas funciona como pontos de nucleação na mistura reaccional, contribuindo para a formação de um maior número de bolhas. A quantidade de gás dissolvido numa matéria-prima depende dos parâmetros habituais numa solução gás-líquido. Ou seja, da pressão de armazenamento, temperatura, propriedades do líquido e do gás e do tempo para atingir uma situação de equilíbrio. Normalmente, as matérias-primas chegam quentes aos tanques de armazenamento, o ar que está em contacto com a superfície e o que está ocluído nas matérias-primas (bolhas) é dissolvido através de um processo controlado pela solubilidade e transferência de massa [7]. Como já foi referido, num processo industrial de produção de espuma a quantidade de ar dissolvida nas matérias-primas não é monitorizada, mas sim controlada indirectamente através do controlo da temperatura, pressão e tempo de repouso das matérias-primas antes de serem utilizadas. Podemos também diminuir a quantidade de ar dissolvido nas matérias-primas através da aplicação de vácuo e aumentar a quantidade do mesmo através da injeção de ar na linha de abastecimento de uma matéria-prima à cabeça de agitação. Habitualmente, usa-se a linha de isocianato que tem uma grande capacidade de absorção de ar para este fim.

4.2.2-Processo de mistura das matérias-primas

Durante o processo de mistura das várias matérias-primas na cabeça de agitação da máquina de espumação, os vários componentes da formulação são dosificados através de bombas de alta pressão muito precisas. O processo de mistura é garantido por um agitador mecânico com uma determinada configuração e pela utilização de injectores nas linhas de

alta pressão. Mediante a solubilidade dos vários componentes da mistura reaccional e do uso de emulsificantes, podemos ter uma mistura homogénea ou heterogénea [10]. O agitador mecânico tem a função de ceder energia mecânica de forma a permitir a formação de núcleos de gás, permitir a mistura das várias matérias-primas e a criação de núcleos que vão possibilitar o crescimento das células.

Porém o gás formado pela reacção do isocianato com a água não é suficiente para termos um crescimento adequado da espuma com uma estrutura celular regular, porque existe uma barreira energética grande para a formação de pequenas bolhas de gás [7]. De facto, a energia necessária para criar uma bolha no interior de um líquido é quantificada da seguinte forma:

$$E=3\gamma/r\rho \quad (1)$$

γ -tensão interfacial entre o gás e o líquido

r -raio da bolha de gás que se está a formar

ρ -massa volúmica do gás nas bolhas de gás que se estão a formar

A partir da equação (1) podemos ver que a energia necessária para formar uma pequena bolha de gás no seio de um líquido é enorme, mesmo que a tensão superficial seja baixa. Isto acontece devido à relação inversa entre o r (raio da bolha de gás) e a energia necessária para formar uma bolha.

À medida que a reacção do isocianato com a água vai formando CO₂, a mistura reaccional vai ficando num estado de sobre-saturação, atingido um estado em que não é termodinamicamente estável. A partir desse instante, existe uma tendência do sistema para formar núcleos de gás no seio do líquido. No entanto, existe uma barreira enorme de energia que necessita de ser transposta. Assim, uma mistura reaccional apenas por si não pode dar origem a um poliuretano celular com uma estrutura pequena e uniforme. É portanto necessária energia mecânica, fornecida, por exemplo, através de um agitador mecânico, ou pelo aumento da velocidade de um líquido provocada por injectores. Também é necessário um tensioactivo para baixar a tensão superficial e assim diminuir a energia necessária para formar núcleos [10]. Neste processo de formação de núcleos a

uniformidade dos mesmos é necessária para a obtenção de uma espuma com estrutura celular regular.

A pressão no interior dos núcleos segue a equação de Laplace:

$$(P_{in}-P_{out})=2\gamma/r \quad (2)$$

Através desta equação podemos constatar que os núcleos maiores de gás têm uma pressão menor no seu interior. Por outro lado, através da lei de Henry, equação 3, podemos ver que uma menor pressão significa uma menor quantidade de gás dissolvido no líquido e assim mais gás disponível para aumentar o volume dos núcleos que se estão a formar.

$$P=nK \quad (3)$$

Onde K é uma constante dependente do líquido e do gás em causa e n é a concentração de gás dissolvido no líquido. O processo de difusão implica velocidades diferentes consoante o tamanho dos núcleos contribuindo para o aparecimento de uma estrutura celular não uniforme.

A cabeça de agitação é o local onde é fornecida a energia mecânica necessária para o processo de formação de núcleos de ar. É também o local onde as várias matérias-primas se encontram e começa a reacção do isocianato com a água formando CO_2 . Controlando a queda de pressão à entrada das matérias-primas na cabeça de agitação, através do uso de diferentes tamanhos de injectores e ou a velocidade de agitação, podemos controlar a energia mecânica disponível para a formação dos núcleos de gás. Estes núcleos de gás depois de formados têm de ser estabilizados, senão colapsam. Ou seja, é necessário existir difusão do gás para estes núcleos. Essa difusão está dependente da quantidade de gás disponível para esse processo. Portanto, da quantidade de gás que não está dissolvida no líquido. Essa quantidade, como já foi referido, é definida pela lei de Henry (equação 3). Assim, quanto menor a pressão na cabeça de agitação, mais gás está disponível para preencher os núcleos de gás formados e mais pequena vai ser a estrutura celular da espuma [7]. O tamanho da estrutura celular, também é dependente da tensão superficial do líquido e do tipo e quantidade de tensioactivo utilizado. Segundo a equação (1), a energia necessária para a formação dos núcleos é directamente proporcional à tensão interfacial.

Outro factor que condiciona este processo é a quantidade de gás não dissolvido (ar de nucleação) que entra na cabeça de agitação. Este ar pode ser adicionado durante o processo de acondicionamento das matérias-primas ou mesmo directamente na cabeça de agitação, promovendo um aumento do número de núcleos para o processo de formação das bolhas e consequentemente uma estrutura celular mais pequena. Neste caso, devido ao diferente tamanho dos núcleos de gás vamos obter uma estrutura celular mais irregular.

4.2.3-Dinâmica do crescimento da espuma

Depois do processo de nucleação e mistura das várias matérias-primas que ocorre na cabeça de agitação, a mistura reaccional é depositada num tapete. Aqui começa o processo de crescimento das bolhas e formação da espuma propriamente dita. O gás que vai ser responsável pelo crescimento da espuma pode ser originado pela reacção do isocianato com a água (reacção de gás), ou através de uma matéria-prima com baixo ponto de ebulição que é adicionada à mistura reaccional (expansor físico). O gás formado vai-se difundir através do líquido até às bolhas em crescimento segundo a lei de difusão de Fick (equação 4).

$$J=-D(dn/dx) \quad (4)$$

Em que J é fluxo do gás ao longo do tempo, D a difusividade do gás do líquido, n a concentração de gás e x a posição espacial do gás.

O gás quando atinge as bolhas comporta-se segundo a lei dos gases perfeitos (equação 5).

$$PV=nRT \quad (5)$$

A pressão no interior de uma célula fechada (P_{int}) é igual à pressão exterior (P_{ext}), mais a pressão extra necessária para as células crescerem. A pressão externa é a soma da pressão atmosférica (P_{atm}), mais a pressão exercida pelo líquido acima da bolha (P_{peso}), menos a pressão suportada pelas estruturas das células (P_{cel}). Para existir um crescimento das células é necessário uma pressão extra (P_{sob}) que têm que vencer a tensão superficial (P_{suf}),

a viscosidade do líquido (P_{visc}), a elasticidade do mesmo (P_{elast}), a fricção do líquido nas paredes do túnel de espumação (P_{fric}) e a pressão para elevar a espuma (P_{ele}).

$$P_{int}=P_{ext}+P_{sob}=(P_{atm}+P_{peso}-P_{cel})+(P_{suf}+P_{elast}+P_{visc}+P_{ele})+P_{fric} \quad (6)$$

Depois da mistura reaccional ser depositada no transportador a pressão atmosférica é constante ao longo do processo de crescimento da espuma. O mesmo acontece com a pressão exercida pelo peso (P_{peso}). Imaginemos uma célula do meio do bloco de espuma, esta durante o processo de crescimento vai ter sempre metade do peso acima e metade do peso abaixo. A influência do termo P_{cel} , vai variar de um valor de quase 0 no início da reacção de expansão para um valor igual ao P_{peso} quando a espuma desgaseifica (rebetamento das células). Se não existir esta compensação aquando do rebetamento das células existe um colapso da espuma [7]. A pressão dentro de uma célula ao longo do processo de expansão vai diminuir, visto que segundo a equação de Laplace (equação 2) quanto maior o raio das bolhas, menor a pressão no seu interior. Ou seja, o termo P_{suf} vai diminuindo ao longo do processo de crescimento da espuma. O termo de elasticidade (P_{elast}) pode ser desprezado tendo em conta que, se o polímero (estruturas e membranas) for muito elástico as células da espuma não rebentam [7]. A viscosidade do polímero vai aumentando à medida que a espuma cresce, no entanto antes do rebetamento celular esta ainda tem de ser relativamente baixa para permitir o seu escoamento das membranas para as estruturas.

Podemos seguir a quantidade de moles de gás que se geram através do volume e temperatura da espuma ao longo do processo de expansão e estimar a sua pressão. A lei dos gases perfeitos (equação 5) pode ser aplicada neste sistema dando uma ideia do valor do número de moles de gás que se formaram.

Com o crescimento das bolhas de gás, no seio da mistura reaccional que vai aumentando de viscosidade à medida que a reacção de polimerização ocorre, vamos obter duas regiões na mistura reaccional. As membranas que se formam nas zonas onde existe o contacto de duas células, e as estruturas, correspondentes às zonas onde existe o contacto de 3 ou mais células.

As membranas correspondentes à junção de 2 células do mesmo tamanho são planas, dando origem a zonas de pressão mais alta visto que segundo a equação de Laplace

(equação 2) quanto maior o raio da esfera menor é a diferença entre a pressão interna e externa de uma bolha. Sendo as membranas superfícies planas, $r=\infty$, portanto não existe diferença entre a pressão interna e externa. Junto às estruturas a superfície vai ser curva existindo zonas de menor pressão externa. O líquido reaccional vai ter tendência para escoar das membranas para as estruturas, ou seja das zonas de pressão mais alta para as zonas pressão mais baixa. Deste modo, a espessura das membranas diminui provocando um aumento de pressão promovido pela formação de gás. Todos estes fenómenos encadeados originam a ruptura das células da espuma. Este processo de ruptura das células num processo de produção de espuma bem sucedido só deve ocorrer numa determinada fase do processo. Portanto, temos um balanço entre os factores que estabilizam as células e os factores que a destabilizam. Os tensio-activos baixam a tensão superficial e a energia necessária para manter o filme, estabilizando as membranas. Os emulsificantes previnem a separação de fases entre as várias matérias-primas não miscíveis, que podem romper as membranas. O aumento de viscosidade faz com que seja mais difícil o escoamento do líquido reaccional das membranas para as estruturas, evitando a diminuição de espessura das mesmas.

5.0-Processo de abertura celular das espumas

Existem várias teorias para a explicar o fenómeno da abertura celular nas espumas de PU. No entanto, nenhuma consegue ser unanimemente aceite.

Poder-se-ia assumir que o rebentamento celular nas espumas de PU está relacionado com um aumento da pressão interna das mesmas. Uma bolha de gás só rebenta se a pressão interior, for muito superior à pressão exterior [11]. Contudo, nas células que estão no seio da espuma e que estão rodeadas por outras células a pressão exterior acaba por ser semelhante à pressão interior, visto que as bolhas fazem pressão umas nas outras. Por outro lado, trabalhos experimentais onde se produziram espumas em ambientes com pressões mais elevadas revelaram que não existe uma diminuição da permeabilidade ao ar [11].

Os factores determinantes para a abertura celular são as forças que fazem com que as membranas das células sejam esticadas até ao seu limite. Depois de ultrapassado este limite as células rebentariam. Se este fosse o fenómeno determinante para o rebentamento das células, uma espuma que reagisse num caixote, devido às paredes as células são

obrigadas a expandir no sentido vertical, e portanto, só existiria um rebentamento das células praticamente no sentido vertical. Quando analisamos uma espuma produzida nestas condições verificamos que apesar de existirem diferenças entre a permeabilidade ao ar vertical e horizontal estas não são significativas.

As células das espumas à medida que crescem e expandem diminuem a espessura das suas paredes devido à geometria das mesmas. Esta diminuição também ocorre devido à pressão das membranas ser superior ao das estruturas e assim provocar um escoamento do líquido das membranas para as estruturas fazendo com que estas fiquem ainda mais finas. Contudo, se este fosse o factor determinante no processo de abertura celular as espumas de densidade mais elevada tinham tendência a apresentar uma estrutura celular muito fechada, o que nem sempre ocorre.

A catálise tem uma forte influência na abertura celular, a utilização de amins de gás e de gel permite acelerar, respectivamente, a reacção de formação de CO_2 e ureia e a reacção de formação dos grupos uretano, biureto e alofanato. As amins de gel como por exemplo a trietilenodiamina (TEDA) fazem alterar a viscosidade do polímero com o tempo. Estas catalisam o aumento do peso molecular das cadeias através da reacção dos grupos OH com o isocianato. Assim, se tivermos uma reacção de gel muito rápida, quando se deve dar a abertura celular, o polímero exibirá uma viscosidade tal que terá um comportamento de sólido elástico, em vez de líquido viscoso. Ou seja, em vez da membrana das células romper, ela apenas esticará. No entanto, se pelo contrário temos uma reacção de gelificação muito lenta, quando ocorrer a abertura celular as membranas e estruturas estão tão frágeis que não conseguem suportar o peso da mesma e a espuma colapsa. Apesar das membranas das células serem finas, não é apenas devido à sua espessura que elas se rompem [11].

O tensioactivo tem um papel importante na estabilização das células e na quantidade de células abertas que permanecem numa espuma. A função do tensioactivo no processo de estabilização das células das espumas de PU, é o de diminuir a tensão superficial entre o gás e a mistura reaccional [10]. Uma das teorias refere que a abertura celular deverá estar relacionada com um problema de mobilidade das moléculas de tensioactivo, que devido a um aumento da viscosidade do sistema deixam de poder migrar para as zonas onde o filme vai ficando mais fino e acabam por não ter capacidade de o

estabilizar [11]. No entanto, se esta teoria fosse válida, um aumento da reacção de gelificação provocaria uma abertura celular mais rápida, o que não é observado na prática.

Depois de fazermos uma análise de todas as teorias aqui apresentadas, podemos facilmente chegar à conclusão que nenhuma delas explica de uma forma eficaz o processo de abertura celular nas espumas de PU. Nenhuma delas é comprovada na íntegra pelos dados experimentais obtidos a partir dos processos de espumação. Nos últimos anos têm sido realizados trabalhos experimentais por Zhang *et al.* que trouxeram mais dados sobre este processo [12], permitindo obter uma teoria mais abrangente e que correlaciona melhor os dados experimentais obtidos. Através das experiências realizadas, Zhang *et al* chegaram às seguintes conclusões:

-A ruptura das células das espumas de PU não ocorre pelo efeito da destabilização das membranas provocada pelas partículas do tensioactivo ou pela aglomeração da ureia em domínios rígidos. Visto que as partículas de ureia são molhadas pela mistura reaccional tendo um ângulo de contacto superior a 90°. Quando ocorre a separação de fase das partículas de tensioactivo na mistura reaccional, estas não têm tamanho suficiente quando comparadas com a espessura da membrana para causar a desestabilização e a ruptura da membrana [12].

-A mistura reaccional quando ocorre a separação de fases provocada pela ureia tem um comportamento de fluído não newtoniano. À medida que a tensão de corte aumenta a viscosidade diminui. Este facto faz com que exista uma diminuição da espessura, junto às estruturas como resultado de uma maior tensão biaxial. Esta diferença de espessura faz com que exista uma distribuição de espessuras nas membranas [12]. Dependendo da viscosidade da mistura reaccional vamos obter células completamente abertas, parcialmente abertas e fechadas.

6.0-Processo de contracção das espumas de PU

A estabilidade dimensional de uma espuma de PU é essencialmente o resultado do balanço entre as forças internas e externas [14]. As forças externas são: a pressão ambiente, o peso da espuma e as tensões adicionais resultantes do processo de espumação. As forças

internas são a estrutura da matriz polimérica e a pressão interna nas células de PU. De forma simples, podemos dizer que quando a soma das pressões externas é superior à soma das pressões internas a espuma contrai. Se pelo contrário a soma das forças internas é superior à soma das forças externas a espuma expande. Uma expansão ou contracção irá modificar as forças internas ou externas até estas se compensarem.

Pensa-se que no caso das espumas rígidas, e por extrapolação nas flexíveis, que o factor que pode explicar o mecanismo de contracção é a diferente velocidade de permeação do CO₂ e do ar atmosférico através das membranas das células de PU quando estas estão perfeitamente intactas [14]. Ou seja, o CO₂ permeia muito mais rapidamente para fora das células da espuma do que o ar atmosférico para dentro das mesmas. Gera-se assim, uma diminuição da pressão interna das células de PU, desequilibrando o balanço entre as forças internas e externas provocando a contracção da espuma. Segundo alguns autores, a velocidade relativa de permeação de CO₂ e ar atmosférico através das espumas de PU rígidas, pode atingir valores 10 vezes superiores [14].

O estudo do processo de contracção das espumas flexíveis de PU, até ao momento não foi estudado tão intensivamente como o das espumas rígidas, visto que as espumas flexíveis de PU para a maioria das aplicações são referenciadas como espumas de célula aberta. Como já foi referido, no ponto 2.0 deste capítulo, as espumas flexíveis de PU começam a ser utilizadas como barreira para líquidos, sendo portanto, requerido um elevado número de células fechadas. Desta forma, pensa-se que alguns processos que nunca foram estudados para as espumas rígidas podem ser importantes para a contracção de espumas flexíveis de PU. Um destes processos é o arrefecimento das espumas flexíveis depois do seu processo de produção. Estas, dependendo da formulação, podem atingir temperaturas na ordem dos 160°C durante o processo de fabrico. Quando ocorre o processo de cura da espuma, a temperatura do bloco baixa até atingir a temperatura ambiente. Este arrefecimento vai provocar uma diminuição da pressão no interior das células de PU devido à menor energia cinética das moléculas de CO₂ no seu interior. Nas espumas em que utiliza expansores físicos cuja temperatura de ebulição é ligeiramente mais alta que a temperatura ambiente podem existir fenómenos de condensação destes gases, e uma diminuição da pressão interna das células [14]. Em espumas em que só se utiliza expansor químico, como as que são expandidas com o CO₂ proveniente da reacção de gás entre o isocianato e a água este fenómeno não ocorre.

7.0-Permeação de gases através de membranas poliméricas de PU

A permeação do CO₂ e ar atmosférico através das membranas das células de PU é de extrema importância na estabilidade dimensional das espumas de PU, pelo que o estudo e a compreensão da influência da estrutura química dos PU neste fenómeno também o é [16].

A permeação de gases através de uma membrana polimérica vai depender se esta é densa ou porosa e do tamanho dos poros. Ou seja, se estivermos na presença de membranas porosas a velocidade de permeação a gases vai ser principalmente condicionada pelo número de poros e pelo seu tamanho. No caso das membranas densas a estrutura química e física das mesmas são os principais factores que condicionam a permeabilidade a um gás. Ou seja, dependendo da estrutura do polímero, massa molecular, número de ramificações e reticulações, composição química e tipo de ligações, vamos obter polímeros com diferentes temperaturas de transição vítrea, separação de fases, tamanho relativo das fases, volume livre do polímero, energias coesivas moleculares e consequentemente diferentes permeações a gases. No caso das membranas de PU flexíveis, a temperatura de transição vítrea não é um factor importante. Nas condições de temperatura em que as espumas são produzidas e acondicionadas, estas estão sempre muito acima do valor da Tg. Só existe uma variação significativa na permeabilidade das membranas, se passarmos de uma temperatura abaixo para uma acima da Tg, ou vice-versa. Isto está relacionado com o facto de as cadeias poliméricas da membrana, abaixo da Tg, perderem uma série de movimentos, diminuindo o seu volume livre [16].

A massa molecular dos segmentos flexíveis e a distância entre reticulações também vai ter uma grande influência no volume livre do polímero [16]. Quanto menos reticulações e um maior comprimento da cadeia polimérica entre elas, maior flexibilidade. No caso dos poliuretanos flexíveis, as reticulações são principalmente de origem física. Correspondendo a pontes de hidrogénio que se estabelecem entre o hidrogénio dos grupos uretano e ureia, e o oxigénio deste grupos e das cadeias poliméricas dos poliois. Portanto, quanto menor a massa molecular dos poliois, mais ligações uretano temos e menor volume livre [16]. As reticulações físicas também interferem na energia coesiva do polímero, que é

a energia que é necessária para separar as cadeias poliméricas. Se as moléculas de gases se difundirem através das cadeias poliméricas elas têm de as afastar. Logo, quanto maior a energia coesiva menor a permeação a gases. A estrutura química dos monómeros que são utilizados para a produção dos poliois também interfere na permeação aos gases. A produção de poliois com monómeros como o óxido de etileno que não têm grupos pendentes origina um melhor empacotamento das cadeias poliméricas, do que aquele que é obtido com óxido de propileno, que tem um grupo CH_3 pendente [16].

As membranas poliméricas densas permeiam de diferente forma dependendo do gás em causa. O raio cinético do gás a permear é um factor importante na permeação do mesmo. Uma diminuição do diâmetro cinético faz com que as moléculas de gás difundam melhor através das cadeias poliméricas que constituem a membrana. No entanto, a permeabilidade (Pe) de um gás através de uma membrana é condicionado não só pela difusividade (D) mas também pela sorção (S) do gás na membrana [17].

$$Pe = D \times S \quad (7)$$

Por norma quanto menor o raio cinético de um gás, maior a difusividade face a esse gás. Uma diminuição do diâmetro cinético faz com que as moléculas de gás difundam melhor através das cadeias poliméricas que constituem a membrana. O raio cinético do CO_2 está referenciado como sendo de 3,30 Å e o de N_2 , que representa cerca de 78% do ar atmosférico, como 3,64 Å [18,19]. Daí que o ar atmosférico difunda com uma velocidade inferior ao CO_2 .

A figura I.9 ilustra o processo de difusão, onde temos um processo de sorção à superfície da membrana, seguido de um processo de difusão através da membrana e por fim um processo de desorção do gás na outra superfície da membrana polimérica [20].

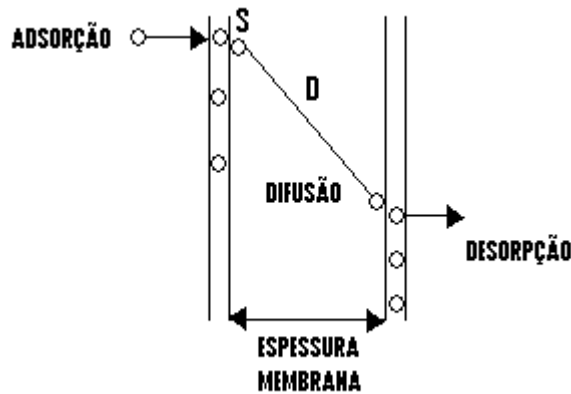


Figura I.9-Processo de permeação de um gás através de uma membrana.

A difusão em estado transiente através de uma membrana é definida pela 2ª lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

Se estivermos a tratar de difusão em estado estacionário a variação da concentração ao longo da espessura da membrana é uma constante, podemos então reduzir a segunda lei de Fick a [20]:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (9)$$

Para a equação 9 ser válida a difusividade (D) tem de ser independente da concentração de gás dissolvida e a solubilidade tem de obedecer à lei de Henry. A concentração de gás (C) na membrana tem de ser proporcional à pressão do gás fora da membrana.

No estado estacionário a permeabilidade vem dada por [18]:

$$Pe = \frac{1}{(P_r - P_{pi})} \cdot \frac{V_p \cdot M \cdot l}{\rho \cdot R \cdot T \cdot A} \cdot \frac{dP_p}{dt} \quad (10)$$

Onde Pe é a permeabilidade, $(P_r - P_{pi})$ a diferença de pressão entre o retido e o permeado no instante $t=0$, V_p o volume da câmara de permeado, M a massa molecular do gás, l a

espessura da membrana, ρ a massa volúmica do gás a permear, R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura do gás permeado e A a área da célula de permeação.

O estado estacionário no método de Time-Lag é visível através de uma zona do gráfico em que a representação da pressão do permeado em função do tempo origina uma recta (figura I.9). A partir do declive dessa recta podemos obter dP_p/dt [17].

Antes de obtermos o estado estacionário, o fluxo e a concentração do gás ao longo da espessura da membrana variam com o tempo. Se assumirmos que a difusividade (D) é constante, que a membrana está inicialmente livre do gás que se difunde e que a concentração no lado do permeado é igual a 0 (o gás do permeado é constantemente removido) temos:

$$\frac{Q_t}{l.C_r} = \frac{D.t}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2t}{l^2}\right) \quad (11)$$

Quando nos aproximamos do estado estacionário, $t \rightarrow \infty$, o termo exponencial passa a ser muito pequeno e pode ser desprezado, permitindo representar Q_t em função de t :

$$Q_t = \frac{D.C_1}{l} \cdot \left(t - \frac{l^2}{6D}\right) \quad (12)$$

A intercepção com o eixo dos x (L) dá-nos o coeficiente de difusividade [17] (figura I.9):

$$L = \frac{l^2}{6D} \quad (13)$$

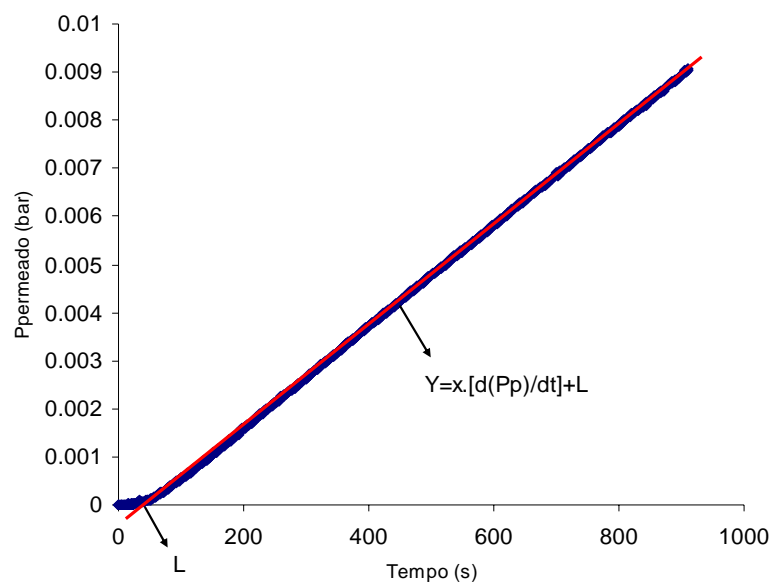


Figura I.10-Exemplo de um gráfico da pressão do permeado (P_{permeado}) em função do tempo obtido pelo método de Time-Lag.

Capítulo II -Experimental

1.0-Identificação dos factores determinantes no processo de contracção de uma espuma de PU

1.1- Produção de espumas

As espumas flexíveis de PU foram produzidas nas instalações laboratoriais e piloto da empresa Flexipol-Espumas Sintéticas. Para a realização dos ensaios de estabilidade dimensional foram produzidos blocos de espuma numa instalação piloto Beameach. Esta instalação permite a produção de espumas de alta pressão com possibilidade de regulação da pressão na cabeça de agitação. O poliol D utilizado na produção destas espumas devido à sua elevada viscosidade (cerca de 4500 cP.s^{-1} a 23°C) foi deixado a repousar durante 2 dias a 23°C . Tendo assim, tempo para atingir um equilíbrio entre o ar dissolvido e o ar aprisionado aquando do seu abastecimento. Os silicones, aminas e água foram doseados a partir de um activador (figura II.1). Este activador foi preparado no próprio dia do ensaio, tendo tido um tempo de repouso de 2 horas antes de utilização. Todas as matérias-primas estavam a 23°C , visto que a instalação da máquina piloto estava climatizada a esta temperatura.

O ignifugante e o aditivo FB foram dosificados misturados através de uma linha de aditivos, sendo o seu tempo de repouso de cerca de 2 dias, visto que a mistura destes aditivos tem uma viscosidade relativamente elevada. O octoato de estanho foi dosificado puro através de uma linha própria. Para o poliol, a mistura de ignifugante e o aditivo FB foram utilizadas bombas de baixa pressão, enquanto que para o octoato de estanho, o activador e o isocianato foram utilizadas bombas de alta pressão com injectores que permitiram regular a pressão de injeção. A pressão na cabeça de agitação utilizada foi de 0,35 bar tendo sido regulada através de uma válvula de membrana à saída do tubo de dispensa da mistura reaccional. Para garantir a homogeneização da mistura reaccional foi utilizada uma velocidade de rotação de 4500 r.p.m. A velocidade do transportador utilizada foi de 4,5m/min, tendo está permitido a obtenção de um bloco com uma curva de crescimento sem qualquer problema de sobreposição da mistura reaccional. As matérias-

primas utilizadas para a produção das espumas (silicones, aminas, aditivos, poliois, água e isocianato) tinham grau de pureza industrial.



a)

b)



c)

d)

Figura II.1-Máquina Piloto: a) Tanques e linhas de polioli e de isocianato; b) Tanques e linhas de aditivo, de activador e de octoato de estanho; d) Cabeça de agitação em produção; d) Plano de crescimento da espuma produzida.

1.2-Determinação do volume dos provetes de espuma

1.2.1-Medição de ângulos de contacto

Na medição dos ângulos de contacto foi utilizado um sistema composto por:

1-uma microcâmara digital de alta resolução com um sistema de captura de imagem.

2-uma micro seringa para deposição de gotas.

3-um programa informático que através da imagem digitalizada, da marcação da linha de base e alguns pontos da gota, permite o cálculo do ângulo de contacto.

Foi medido o ângulo de contacto das espumas utilizando vários líquidos com diferentes estruturas químicas e portanto com diferentes interacções com a superfície da espuma.

1.2.2-Determinação do volume da espuma através da sua impermeabilização

Os provetes de espuma da formulação A (tabela III.1) foram recobertos com uma parafina de referência comercial: PARAFINA QT-77 do fornecedor Quimiwax 2000 S.L de ponto de fusão um pouco superior a 45°C (48-50°C) de forma a ficarem impermeabilizados. Para sabermos o volume de parafina utilizada para impermeabilizar os provetes, pesamos os provetes antes e depois da sua impermeabilização. Como a densidade da parafina era conhecida ($0,7\text{g/cm}^3$) pudemos saber o seu volume. Para a impermeabilização dos provetes estes foram imersos num copo com parafina líquida que estava mergulhado num banho de água a uma temperatura de cerca de 100°C (figura II.2 a)). De seguida, os provetes foram rapidamente imersos num banho de água fria de forma a esta solidificar e impermeabilizar os provetes. Estes provetes depois de impermeabilizados foram colocados num recipiente especialmente desenhado para medição de volumes através do deslocamento do volume de um líquido. No trabalho em causa foi utilizada a água. O funcionamento do recipiente consistia em:

1-Colocar o recipiente numa superfície plana.

2-Encher totalmente o recipiente com água.

3-Deixar sair a quantidade de água até atingir o limite do tubo (figura II.2 b)).

4-Mergulhar o provete de espuma impermeabilizada no recipiente, recolher a água vertida pelo tubo com uma proveta e fazer a medição do volume da mesma.

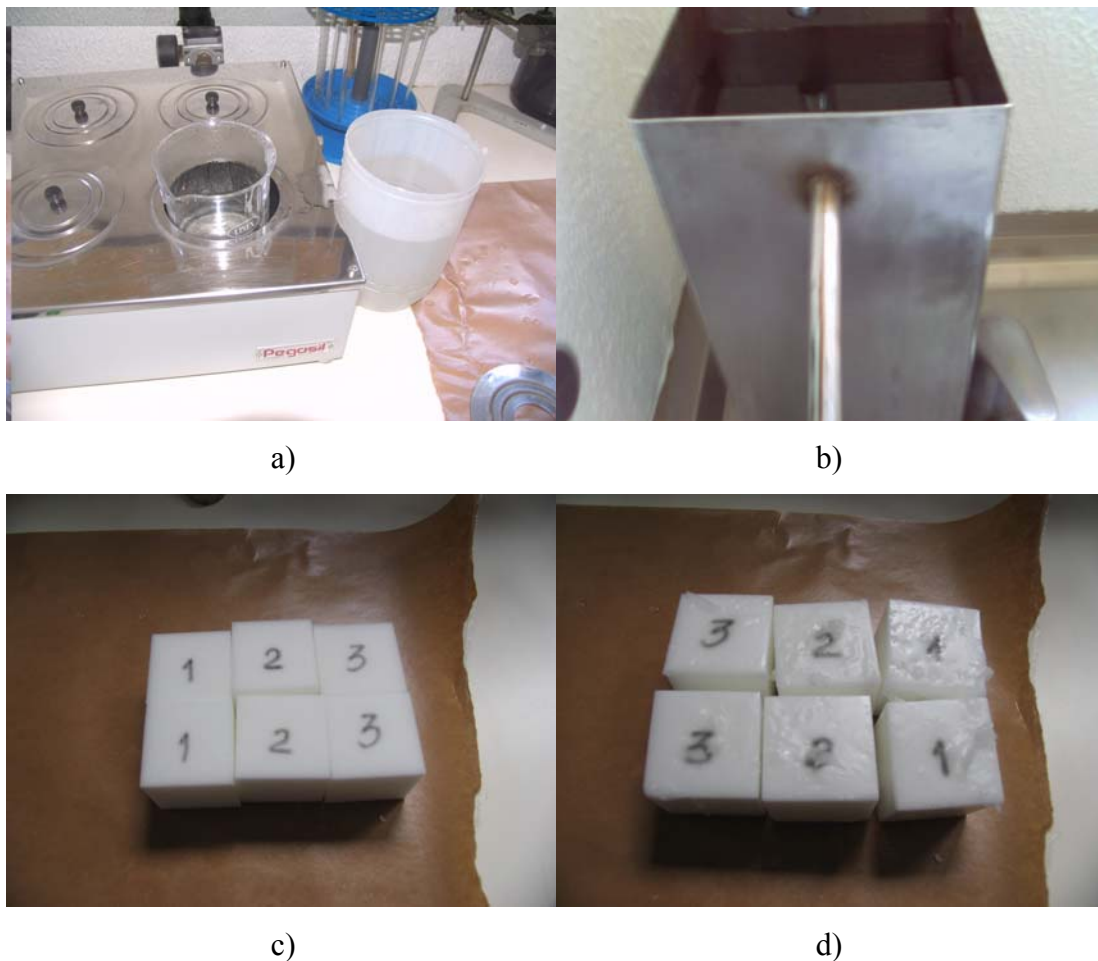


Figura II.2- a)-Montagem utilizada para impermeabilização dos provetes; b)-Recipiente desenvolvido para recolha e medição do volume por deslocamento de um líquido; c) e d)-Provetes antes e depois de impermeabilização.

1.3- Caracterização do bloco de espuma em termos de permeabilidade ao ar e densidade

Para a medição da permeabilidade ao ar dos provetes foi utilizado um porosímetro construído segundo a norma GME 60 286. Este aparelho mede o caudal de ar que passava através de um provete com uma determinada espessura e com uma secção de passagem de 20 cm^2 , para uma pressão de 100 KPa.

1.4-Determinação do perfil de temperaturas do bloco de espuma formulação A

Para a medição das temperaturas atingidas no interior de um bloco de espuma da formulação A, introduziu-se uma sonda de temperatura Shinko Digital Thermometer DFT-600 com uma precisão de 0,1°C e foram registados os valores da mesma de 30 em 30 minutos até se ter atingido a temperatura máxima do bloco. A sonda de temperatura estava colocada na extremidade de um arame, permitindo assim, a medição da temperatura no centro bloco, onde é atingido o seu valor mais alto. Posteriormente, a temperatura foi registada de uma em uma hora, durante cerca de 12 horas.

1.5-Determinação da relação entre a temperatura e a contracção da espuma de PU

Para estudar a influência da temperatura, foram cortados provetes do bloco de espuma produzido na máquina piloto com 25x25x25mm. Os provetes foram colocados numa estufa ventilada a 116°C (temperatura máxima do bloco determinada no ponto 1.4). De 10 em 10 minutos os vários provetes foram retirados da estufa e foi medido o seu volume segundo o método descrito no ponto 1.2.2. Foi registada a variação do volume dos provetes em função do tempo durante 1 hora. O mesmo procedimento foi utilizado para a medição do volume, mas em provetes que foram acondicionados a 23°C.

1.6-Determinação da relação entre a contracção da espuma de PU e a permeação de gases

Para a determinação da influência da permeação de gases no processo de contracção das espumas de PU flexíveis foram cortados provetes de 25x25x25mm e recobertos por uma película de parafina impermeável a gases. O processo de recobrimento foi realizado segundo o método descrito no ponto 1.2.1. Foram utilizadas três espessuras de impermeabilização, ou seja os provetes foram mergulhados várias vezes no banho de

parafina de forma a garantir que a permeação aos gases era a menor possível. Posteriormente, foi determinado o volume dos mesmos ao longo do tempo.

2.0-Determinação da influência da percentagem de área aberta da membrana na permeabilidade ao ar das espumas flexíveis de PU

2.1-Formulação de espuma utilizada

As formulações A e B foram utilizadas para a obtenção de provetes para esta fase do trabalho. Os blocos de espumas destas formulações foram produzidos segundo o procedimento descrito no ponto 1.1 deste capítulo. Os provetes foram cortados em círculos com um diâmetro de 80mm e espessura de 5mm.

2.2-Obtenção de espumas com diferentes percentagens de área aberta de membrana das células

Numa primeira etapa foi testada a influência da concentração de NaOH e do tempo de residência na solução segundo o método:

1-Cortou-se provetes segundo descrito no ponto 2.1.

2-Controlou-se a permeabilidade ao ar inicial dos provetes a uma pressão de 100KPa através de um porosímetro fabricado segundo a norma ISO 9237 (figura II.3 e com uma área de passagem de 20cm²).



Figura II.3-Porosímetro construído segundo norma ISO 9237.

3-Preparam-se soluções de NaOH com as seguintes concentrações W/W:

Tabela II.1-Concentrações de NaOH utilizadas.

Solução	Concentração (% W/W)
A	20,0
B	27,5
C	35,0

4-Procedeu-se ao aquecimento de cada uma das soluções até à formação de bolhas no interior da solução (controlou-se a temperatura com termómetro de mercúrio).

5-Mergulhou-se os provetes, cuja permeabilidade ao ar foi previamente obtida, nas soluções A, B e C com diferentes tempos de residência (tabela II.2).

Tabela II.2-Tempos de residência nas soluções de NaOH com várias concentrações.

t(s)	Sol A	Sol B	Sol C
5	X	X	X
10	X	X	X
30	X	X	X
60	X	X	X

6-Lavaram-se os provetes sujeitos às soluções de NaOH com água corrente a uma temperatura de 30°C, tendo-se tido o cuidado de o caudal de água de entrada no recipiente não incidir directamente nos provetes.

7-Secaram-se os provetes numa estufa durante 24 horas a 110°C.

8-Mediu-se as permeabilidades segundo descrito no ponto 2.

9-Foi repetido o procedimento de 1 a 8 numa solução de NaOH 20% W/W mas com tempos de residência superiores (tabela II.3).

Tabela II.3-Tempos de residência sol. NaOH 20% W/W.

T.Resid. Sol. NaOH 20% (s)
60
180
360
720

2.3-Determinação da área aberta das espumas de PU

A determinação da percentagem de área aberta das espumas de PU identificadas no ponto 2.2 deste capítulo foi realizada por SEM. Para o efeito utilizou-se um microscópio HITACHI SU-70 UHR Schottky FE-SEM e uma ampliação de 35X e 100X. Os provetes de espuma foram preparados utilizando um recobrimento de Au/Pd para aumentar a condutividade dos mesmos e originar imagens com boa resolução. Para o efeito foi utilizado um equipamento Polaron Equipment Limited SEM Coating Unit E5000.

3.0-Influência do tipo de isocianato, poliol e relação entre a proporção de grupos OH e NCO na permeação de CO₂ e ar das espumas de PU

3.1-Produção das membranas

Para testar a influência da estrutura química das membranas das células de PU na permeação ao CO₂ e ar atmosférico tentou-se desenvolver um método que permitisse a produção de membranas com uma formulação muito semelhante à das espumas flexíveis de PU.

Numa primeira fase tentou-se produzir membranas utilizando o seguinte método:

1-Pesou-se as várias matérias-primas segundo a formulação A e C (tabela II.4) com exceção do isocianato.

2-Agitou-se durante 30 segundos, as matérias-primas pesadas em 1 com uma velocidade de agitação de 3000 r.p.m.

3-Pesou-se o isocianato à parte e depois adicionou-se à mistura homogeneizada em 1, durante 5 segundos.

4-Colocou-se a mistura reaccional num molde de aço cuja superfície estava recoberta por um revestimento de PTFE.

5-Colocou-se o molde numa prensa com pratos aquecidos (SPECAC-Heated Platens with Automatic Temperature Controller), com uma força de 20.000 Kgf e temperatura de 180°C.

Com o procedimento utilizado não conseguimos obter membranas densas pelo que se tentou substituir a água pelos equivalentes de TDA (Tolueno Diamina) T-80 e T-65 de grau de pureza industrial fornecida pela empresa Dow e utilizar o seguinte procedimento:

1-Aqueceu-se o TDA T-80 a uma temperatura de 95°C de forma a tornar o mesmo líquido numa estufa.

2-Pesou-se as várias matérias-primas segundo formulação D (tabela II.4) com excepção do isocianato.

Como o TDA T-80 cristalizou de imediato quando foi adicionado à mistura de poliol activado e não podíamos aquecer a mistura de poliois activados a uma temperatura muito alta devido à modificação da cinética das reacções. Eliminou-se a água das formulações, modificou-se a sua catálise e produziram-se membranas segundo o seguinte método:

1-Pesou-se as várias matérias-primas segundo formulações esquematizadas E, F, G, H, I, J, K, L, M, N e O (tabela II.4) com excepção do isocianato.

2-Agitou-se durante 30 segundos, as matérias-primas pesadas em 1 com uma velocidade de agitação de 3000 r.p.m.

3-Pesou-se o isocianato à parte e depois adicionou-se à mistura homogeneizada em 1, durante 5 segundos.

4-Colocou-se a mistura reaccional numa placa de vidro e foi espalhada com uma espátula de forma a ficar com uma espessura fina e homogénea.

5-A placa de vidro foi colocada numa estufa a 100°C durante cerca de uma hora para a cura das membranas.

6-As membranas depois de curadas foram colocadas num recipiente com água de forma a perderem o “tack”.

Na tabela II.4 estão esquematizadas as várias formulações utilizadas para a produção das membranas de PU.

Tabela II.4-Formulações utilizadas para a produção das membranas de PU.

M.Primas	Formulação (ppp*)												
	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Poliol A **				100								100	
Poliol B**					100								
Poliol C**	100	100	100					100	100	100	100		100
Poliol D**						100							
Poliol E**							100						
ISO A**	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%			100%	100%	100%	
ISO B**								100%					100%
ISO C**									100%				
Activador C***	3,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Activador D***		1,40											
Octoato de Estanho	0,142	0,142	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Aditivos***	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
Índice ISO	116%	116%	116%	116%	116%	116%	116%	116%	116%	122%	108%	122%	122%

*-Partes por 100 de polioli em massa

**-Propriedades das matérias-primas nas tabelas V.4 e V.5

***-A composição dos activadores C e D e aditivos não estão identificadas devido a não serem relevantes para a discussão do trabalho e devido a acordos de confidencialidade com a empresa Flexipol.

3.2-Caracterização da espessura das membranas produzidas

Para a determinação da espessura das membranas de PU foi utilizado um micrómetro digital Mitutoyo modelo 164-161. No entanto, como a espessura das membranas estava na ordem dos 50-200µm, os resultados que obtivemos não eram reprodutíveis. Para obtermos valores de espessura mais rigorosos nas várias membranas, estas foram arrefecidas abaixo da sua temperatura de transição vítrea através de azoto líquido, quebradas a meio e posteriormente analisadas por SEM.

3.3-Determinação da permeação ao CO₂ e ar atmosférico e ar das membranas de PU

Para a determinação da permeabilidade das várias membranas produzidas no ponto 3.1 em relação ao CO₂ e ao ar atmosférico, foi utilizado o método de “time-lag”. Este

método foi primeiro proposto por Daynes [22] e melhorado por Barrer [23]. Nesta técnica a membrana é primeiro evacuada de algum gás residual que tenha permanecido adsorvido através da aplicação de vácuo em ambos os lados da membrana. Depois, no instante $t=0$ é feita a alimentação do gás a permear à célula de permeação com uma pressão P_{ri} . A medição da pressão do permeado foi feita até termos atingido cerca de 1% da pressão parcial do gás de forma a termos uma resolução elevada e garantirmos que estamos numa zona de estado estacionário. Em alguns casos, principalmente quando estávamos a permear ar atmosférico apenas fomos até uma concentração de 0,5%, visto que os ensaios destinavam-se apenas a verificar a reprodutibilidade de ensaios já realizados a uma concentração de 1%. A partir de $t=0$, a pressão do permeado (P_p) é lida e registada em função do tempo de permeação.

Para obtermos dados para a utilização deste método, utilizou-se uma instalação desenvolvida para este tipo de medições (figura V.3). Esta permitia a alimentação de CO_2 e ar atmosférico a um tanque de grande volume. A pressão no interior no tanque foi monitorizada através dos sensores de pressão P_1 e P_2 . O tanque de armazenamento de gás tinha um grande volume para garantir uma pressão constante no retido. Através das válvulas V_1 , V_2 , V_{12} , V_{15} pudemos alimentar o gás até a válvula V_{15} que tinha um actuador eléctrico, permitindo fazer uma abertura imediata para a célula de permeação (figura V.3). A área de passagem da célula de permeação era de $28,26\text{cm}^2$. A pressão e temperatura do retido na célula de permeação foram monitorizadas pelos sensores P_4 e T , respectivamente. O tanque de retido, tinha um volume mais pequeno do que o tanque da alimentação, estando ligado directamente à célula de permeação. A pressão do permeado foi controlada pelos sensores P_5 e P_6 . As zonas do retido e do permeado foram evacuadas através de uma bomba de vácuo a óleo. Toda a instalação estava montada dentro de uma caixa com isolamento térmico, a temperatura da mesma podia ser variada de 0°C até 50°C através de unidades de frio e calor. No entanto, como a instalação utilizada não conseguia atingir a temperatura máxima medida no interior dos blocos de espuma (116°C). Optou-se por apenas realizar medições a uma temperatura de cerca de 23°C . Para a realização dos ensaios de time-lag foi utilizado o seguinte procedimento:

- 1-Colocou-se a membrana a ensaiar na célula de permeação.

2-Encheu-se o tanque do retido com o gás a permear a uma pressão de cerca de 1 bar. O CO₂ e ar atmosférico (ar reconstituído K) utilizados foram da empresa Ar Líquido com um grau de pureza de 99,999%.

3-Fez-se vácuo da célula de permeação na zona do retido e permeado com a bomba de vácuo.

4-Abriu-se o tanque do retido para a célula de permeação e registou-se os valores da pressão do retido e do permeado ao longo do tempo até se atingir um valor de pressão no permeado de pelo menos 0,5% do valor da pressão inicial do retido.

Capítulo III -Resultados e Discussão

1.0-Determinação dos factores determinantes no processo de contracção de uma espuma de PU

1.1-Formulações utilizadas

Através do trabalho realizado por vários investigadores, está comprovado que a contracção de espumas rígidas de PU de célula fechada está extremamente relacionada com a diferente velocidade de permeação do CO₂, que se encontra no interior das células de PU, e do ar atmosférico que se encontra no seu exterior, através das membranas das células de PU. Provocando assim, uma queda de pressão no interior das células de PU e a contracção da espuma [14,15]. Também pensamos que as altas temperaturas que se atingem no interior dos blocos de PU e posterior arrefecimento do mesmo provocam uma diferença de pressão no interior das células da espuma de PU, com a respectiva contracção da mesma. No entanto, os estudos realizados foram efectuados maioritariamente em espumas rígidas e também não se sabe qual a extensão da contribuição de cada um destes dois processos para a contracção das espumas flexíveis de PU.

Assim, com vista a estudar os processos de contracção das espumas flexíveis de PU utilizou-se uma formulação de espuma FB (Flame Bonding) de produção industrial utilizada para aplicações de injeção “in situ” (formulação A). Tal como já foi referido, este tipo de formulação é caracterizada por um número elevado de células fechadas e consequentemente por uma baixa permeabilidade ao ar.

Tabela III.1-Formulações utilizadas na produção das espumas de PU.

M.Primas	Formulação (ppp)*	
	A	B
Poliol C**	100	100
ISO A**	100%	90%
ISO B**		10%
Activador A***	3,492	-
Activador B***	0,85	3,45
Aditivos***	9,00	9,00
Índice ISO	116%	116%

*-Partes por 100 de polioli em massa

**-Propriedades das matérias-primas nas tabelas V.4 e V.5

***-A composição dos activadores A e B e aditivos não são identificadas devido a não serem relevantes para a discussão do trabalho e a devido a acordos de confidencialidade com a empresa Flexipol.

Com esta formulação obtém-se frequentemente espumas com contracções parciais. Mesmo assim, ainda se tentou promover a reacção de gel utilizando valores mais elevados de octoato de estanho, de modo a obter espumas flexíveis de PU com uma grande quantidade de células fechadas e uma maior tendência para contrair (figura III.1).



Figura III.1-Instabilidade dimensional da espuma produzida com a formulação A.

1.2-Characterização do bloco de espuma em termos de permeabilidade ao ar e densidade

Como no método usado para estudar o processo de contracção da espuma não pudemos utilizar o mesmo provete para fazer o seguimento da sua contracção ao longo do tempo (ao fazermos o recobrimento do provete com parafina inutilizámo-lo), foi necessário

fazer um estudo de medição de variação da permeabilidade ao ar ao longo da altura e comprimento do bloco de forma a obtermos provetes de zonas onde a permeabilidade ao ar fosse equivalente. Para a caracterização dos blocos de espuma em termos de permeabilidade ao ar, foram retiradas placas a várias alturas do bloco de espuma e foi caracterizada a sua permeabilidade ao ar, nos laterais e no centro do bloco ao longo do comprimento do mesmo (figura III.2).

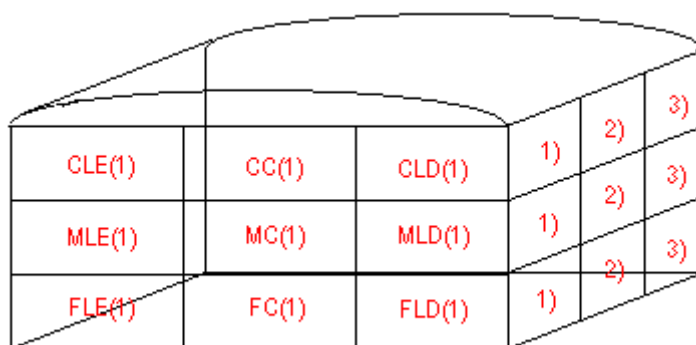


Figura III.2-Esquema dos provetes retirados para controlo de permeabilidade ao ar.

Tendo-se verificado que existe um aumento da permeabilidade ao ar do fundo para o cimo do bloco (tabela V.1). Existia também uma variação considerável entre os laterais e centro do bloco para uma determinada altura do bloco. No entanto, a variação de permeabilidades ao ar ao longo do comprimento do bloco para uma determinada altura e largura do mesmo é muito pequena. Ou seja se cortarmos provetes das zonas MC(1), MC(2) e MC (3) estes vão ser equivalentes ao nível da permeabilidade ao ar e consequentemente no tipo de estrutura celular e número de células fechadas (tabela V.1).

1.3-Determinação do volume dos provetes de espuma

Os provetes da espuma produzidos a partir da formulação A (tabela III.1) sofreram uma alteração das suas dimensões relativamente rápida e adquiriam formas complicadas pelo que foi necessário desenvolver um método eficaz e rápido para esta medição. O processo ideal para determinar o volume dos provetes seria a utilização de um sistema laser de digitalização da geometria do provete. Este sistema permitiria a digitalização 3D de um

determinado sólido através de um laser. No entanto, este sistema teria de estar muito perto do local de produção e corte dos provetes de espuma. O que no caso em estudo não era possível, visto que estes sistemas têm uma dimensão relativamente grande e são muito sensíveis, pelo que, a sua utilização foi logo posta de parte.

Alternativamente, foi feito um estudo de determinação do ângulo de contacto (molhagem) de vários líquidos na superfície da espuma de formulação A. O objectivo era a obtenção de líquidos com um ângulo de contacto bastante superior a 90° , evitando assim a penetração do líquido durante a imersão do provete no mesmo. É sabido que quando mergulhamos um sólido que tem pouca afinidade para o líquido em causa (ângulos de contacto superiores a 90°), existe a formação de uma fina barreira de ar que envolve o sólido e evita a penetração do líquido. Apenas existe a penetração do mesmo, quando ocorrer a destabilização deste equilíbrio através da cedência de energia, por exemplo, através de turbulência no líquido. Portanto, através da variação do volume do líquido de um recipiente, seria possível determinar o volume do provete.

Foi medido o ângulo de contacto de vários líquidos com diferentes estruturas químicas e portanto com diferentes interações com a superfície da espuma de formulação A (tabela III.2).

Tabela III.2-Ângulos de contacto entre a espuma de formulação A e os vários líquidos testados.

Líquido	Ângulo de contacto
Água	117,1°
Água+NaCl	121,7°
Água+sacarose	118,4°
Diiodometano	90,9°
DMF	82,8°
Etilenoglicol	117,8°
Hexadecano	55,2°

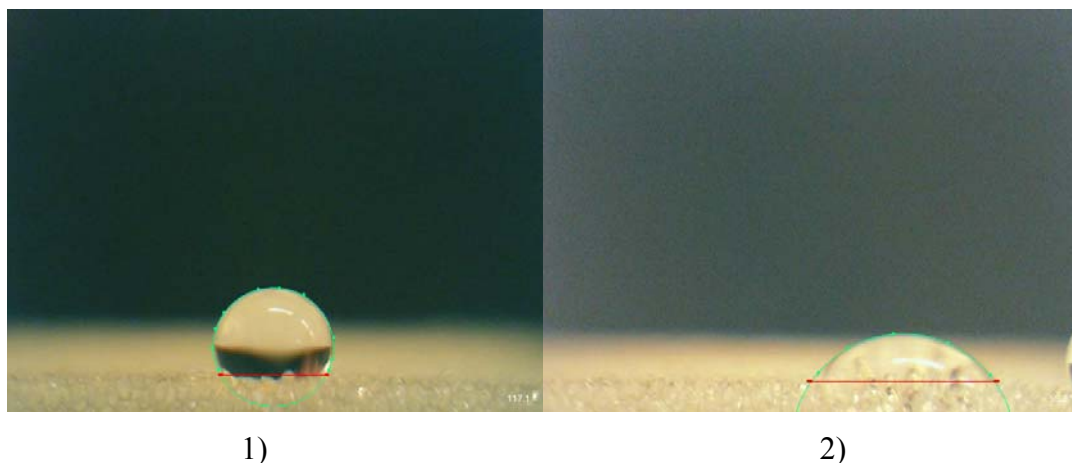


Figura III.3-Medição ângulo contacto de uma gota de: 1-Água; 2-Hexano.

Os líquidos que poderiam não penetrar na espuma de formulação A, seriam os com ângulo de contacto superior a 90° (tabela III.2). Portanto, foram testados o etilenoglicol, a água e o diiodometano. No entanto, todos estes líquidos penetraram na espuma de formulação A aquando da sua imersão, pelo que este método para medição do volume foi abandonado.

Seguidamente desenvolveu-se um método baseado na norma ASTM C914-95 que é utilizada para a medição da densidade de materiais refractários para a construção civil [24]. Nesta norma, utiliza-se uma parafina com uma temperatura de fusão ligeiramente superior a 45°C , que depois de aquecida recobre o material poroso permitindo a impermeabilização do mesmo. Ao pesarmos o material poroso antes e depois de recoberto pela parafina e sabendo a densidade da mesma, pudemos saber o volume de parafina utilizado. Após a impermeabilização do provete e determinação do volume da parafina utilizada foi possível saber através do deslocamento do volume de uma coluna de água, o volume do material celular.

Assim, com o trabalho experimental realizado, foi desenvolvido um método bastante simples que permitia fazer a medição do volume de provetes de espuma com geometrias difíceis. Conseguindo-se, fazer o seguimento da estabilidade dimensional da espuma com o tempo. Devido ao facto do método utilizado para fazer a medição do volume inutilizar os provetes, não pudemos fazer um seguimento da variação de volume sempre no mesmo provete. Ou seja a sensibilidade do método desenvolvido para fazer a medição da estabilidade dimensional dos provetes, para formulações de espuma que tenham pouca contracção não será suficiente. Sempre que fazemos uma medição a um

tempo diferente estamos a medir o volume final sem conhecermos o volume inicial. Como no trabalho realizado foi utilizada uma formulação de espuma flexível de PU que permitiu a produção de uma espuma com um elevado número de células fechadas e portanto uma contracção muito rápida e acentuada com o tempo, a precisão do método utilizado foi suficiente para quantificar a importância dos dois fenómenos que se supunham provocarem a contracção das espumas de PU. Outro aspecto fundamental para o desenvolvimento do método de seguimento da estabilidade dimensional da espuma foi a obtenção de provetes de espuma com permeabilidades ao ar muito semelhantes e portanto com a mesma tendência para a contraírem. Como já foi referido no ponto 1.2, foi realizada a caracterização da permeabilidade ao ar ao longo da largura, comprimento e altura do bloco de espuma. Como podemos ver pelos valores apresentados existe uma variação considerável da permeabilidade ao ar ao longo da largura e altura do bloco. No entanto, a variação ao longo do comprimento do mesmo é pouco significativa. Assim, foram cortados provetes da mesma altura e largura do bloco, mas de comprimentos diferentes, tendo-se uma garantia que as permeabilidades ao ar e consequentemente a tendência para a contracção seriam semelhantes.

1.4-Influência da temperatura e permeação de gases na contracção da espuma de PU

O bloco de espuma flexível produzido com a formulação A atingiu uma temperatura máxima de cerca de 116°C. Esta temperatura é atingida cerca de uma hora e meia depois da produção do bloco de espuma (figura III.4).

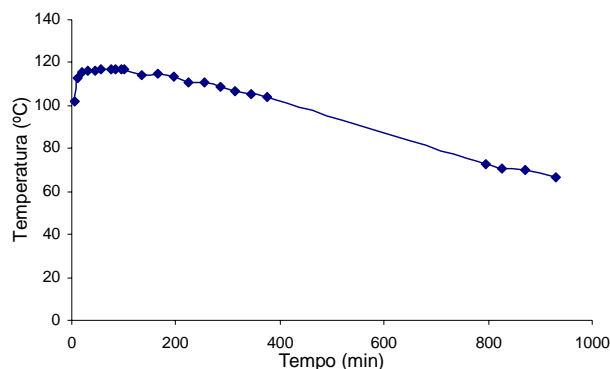


Figura III.4-Perfil de temperaturas obtido num bloco de produção industrial da espuma da formulação A.

Através do trabalho experimental realizado, foi possível constatar que não existe uma diferença muito significativa entre a variação do volume dos provetes à temperatura de 116°C e de 23°C. Para ambas as temperaturas os provetes sofreram ainda uma contracção muito acentuada. Ao fim de 10 minutos já era notória uma contracção acentuada no centro dos provetes (figura III.5).

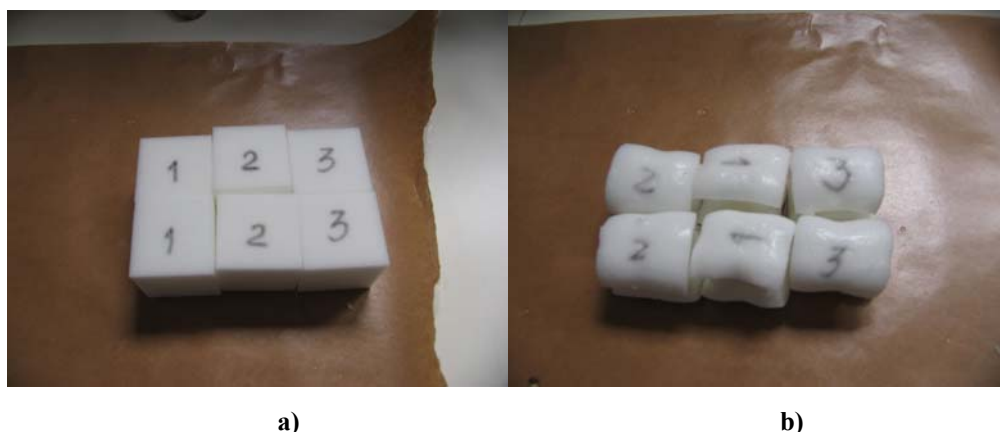


Figura III.5-Provetes de espuma para : a) $t=0\text{min}$ e b) $t=60\text{ min}$ para $T=116^\circ\text{C}$.

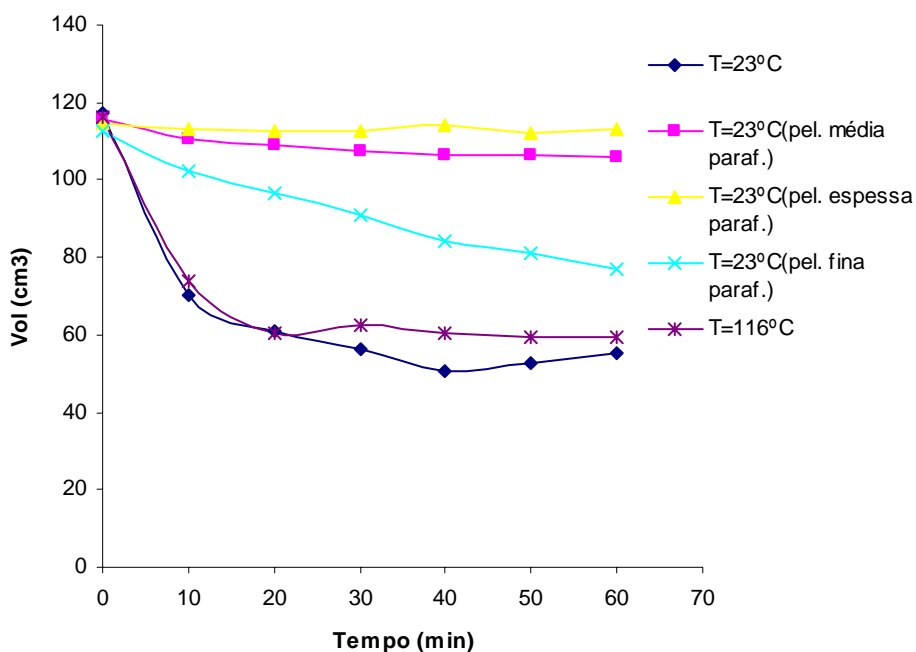


Figura III.6-Variação do volume das espumas produzidas com a formulação A ao longo do tempo para diferentes temperaturas e para provetes que foram isolados com uma camada de parafina.

O método de medição da estabilidade dimensional ao longo do tempo permitiu avaliar separadamente a influência da troca de gases através das membranas de PU e do arrefecimento da espuma, no seu processo de contracção. Com os resultados obtidos foi possível constatar que a permeação de gases é o principal factor que origina a destabilização entre as forças internas e externas que actuam sobre as células de PU originando a contracção das espumas. Nos provetes em que se manteve a temperatura a 116°C e que não foram isolados face à atmosfera, tiveram contracção na mesma ordem de grandeza que os mantidos a 23°C pelo que aparentemente este factor é irrelevante para o processo de contracção das espumas de PU flexíveis.

Os resultados foram completamente diferentes quando as trocas gasosas entre os provetes de espuma e o ar atmosférico foram impedidas, sendo notório o aumento da estabilidade dimensional dos provetes (fig.III.6). Nos provetes em que não foram impedidas as trocas de gases obtivemos valores de variação do volume na ordem dos 50%, nos casos em que as trocas gasosas foram impedidas estas baixaram para cerca de 2%. Os valores apresentados para a variação do volume dos provetes só têm uma casa decimal visto que, como já foi referido, não resultam de variações de volume no mesmo provete, mas de provetes semelhantes em termos de propriedades físicas e de volume inicial, já que foram cortados na mesma máquina ao mesmo tempo e portanto com dimensões muito semelhantes.

Durante os ensaios e analisando de perto os provetes pareceu-nos que estes quando eram recobertos por apenas uma camada de parafina não ficavam completamente isolados, pelo que foram feitas medições com 2 e 3 camadas de parafina. Constatou-se que com 3 camadas de parafina a variação do volume dos provetes diminui em relação aos provetes que foram apenas recobertos com uma camada. De referir ainda, que a parafina que foi utilizada era bastante quebradiça de forma a não impedir a contracção dos provetes por reforço dos mesmos.

A identificação das trocas gasosas como o principal factor responsável pela contracção das espumas flexíveis de PU permitiu planear uma série de trabalhos experimentais que poderão identificar possíveis vias para a obtenção de espumas flexíveis de PU com baixa permeabilidade ao ar e elevada estabilidade dimensional. Ou seja, aparentemente se conseguirmos aproximar a velocidade de permeação do CO₂ com a do ar atmosférico poderemos obter este tipo de espumas com uma maior estabilidade dimensional. Também se põe a hipótese de ao promovermos uma espessura das membranas das células de PU

muito fina, as velocidades de permeação do CO₂ e ar atmosférico serem tão rápidas, não existindo tempo suficiente para uma destabilização entre as forças internas e externas. O polímero de PU não terá tempo para reagir estruturalmente. Uma das questões que se põe logo à partida, é que, como as membranas das células de PU são muito finas, poderá ocorrer a ruptura das mesmas quando estas são sujeitas à pressão do medidor de permeabilidade ao ar que simula as condições dos processos industriais. Se assim for, o valor de permeabilidade ao ar destas espumas não estará dentro dos valores requeridos para este tipo de espumas. As hipóteses colocadas para diminuir a variação da estabilidade dimensional das espumas flexíveis de PU vão ser estudadas nos pontos 2.0 e 3.0 deste capítulo.

2.0-Determinação da influência da percentagem de área aberta da membrana na permeabilidade ao ar das espumas flexíveis de PU

2.1-Obtenção de espumas com diferentes percentagens de área aberta de membrana das células

Pensa-se que a área de célula aberta nas espumas de PU condiciona muito a permeabilidade ao ar das espumas flexíveis de PU. Espumas que apesar de terem uma quantidade grande de células abertas, têm baixa área de membrana aberta, poderão apresentar valores de permeabilidade ao ar relativamente baixos. No entanto, têm uma elevada estabilidade dimensional, devido à quantidade de células abertas.

Para tentarmos obter espumas com diferentes áreas de membrana aberta, foi implementado e testado um método para eliminar selectivamente as membranas das células de PU com uma solução de NaOH. Na literatura é descrito que soluções de NaOH com concentrações de 10% em W/W provocam a hidrólise das espumas de PU promovendo a dissolução das cadeias poliméricas hidrolisadas. Este método é muitas vezes utilizado para caracterizar quimicamente uma espuma de PU, que por ser um polímero reticulado, não é solúvel em nenhum solvente sem a quebra das ligações entre as cadeias. No entanto, sabe-se que este tipo de soluções provoca a hidrólise dos poliuretanos, acontecendo esta muito mais rapidamente nos poliuretanos baseados em poliois poliéster do que nos baseados em poliois poliéter [25]. Sabe-se que a proporção de degradação de um provete está relacionada com o tempo de residência na solução e com a espessura desse mesmo provete. Através destas duas informações, tentou-se utilizar estas propriedades das soluções de NaOH para provocar a dissolução parcial das membranas das células de PU, que por serem muito mais finas do que as estruturas dessas mesmas células iriam sofrer uma degradação e solubilização mais rápida.

Também é descrito na literatura que a espessura de uma membrana de uma célula de PU não é uniforme [12]. Aliás tal como é descrito em vários trabalhos publicados, sabe-se que junto às estruturas existem zonas em que a membrana é mais fina, sendo mesmo referido que a abertura celular começa nesta zona [12]. Assim, considerou-se testar a dissolução

destas zonas de menor espessura das membranas de modo a alterar a percentagem de área aberta das mesmas.

Na tabela III.3 encontram-se os valores das permeabilidades obtidas antes e depois de sujeitos à imersão nas soluções de NaOH para as diferentes concentrações e tempos de residência.

Tabela III.3-Permeabilidades ao ar dos ensaios realizados na 1ªFase.

Temp(s)	Permeabilidade ao ar (l/m ² .s) Espessura 1mm								
	Antes			Depois			Dif.		
	Sol A	Sol B	Sol C	Sol A	Sol B	Sol C	Sol A	Sol B	Sol C
5	285	285	215	230	300	385	-55	15	170
10	285	215	215	315	255	285	30	40	70
30	215	-	-	295	-	-	80	-	-
60	215	-	-	380	-	-	165	-	-

Através dos ensaios realizados pudemos constatar que apesar da concentração de NaOH ter alguma influência na permeabilidade ao ar (ver linha correspondente a 5 e 10 segundos) este aumento é pouco notório. Também foi possível constatar que a permeabilidade ao ar da espuma também aumenta com o tempo de residência da espuma na solução de NaOH, apesar de para os tempos de residência utilizados este aumento não ser significativo. No entanto, como não era viável a preparação de soluções de NaOH com concentrações muito superiores às utilizadas optou-se por utilizar tempos de residência maiores para tentar obter uma maior distribuição de permeabilidades ao ar. Os valores negativos correspondem na prática a uma espuma menos permeável ao ar depois do tratamento com solução de NaOH. Esta diminuição da permeabilidade poderá estar relacionada com a cristalização de NaOH dentro das células da espuma, indicando que a lavagem dos provetes de espuma não foi totalmente eficaz. Poderá ainda estar relacionada com a sensibilidade do aparelho visto que as diferenças observadas na permeabilidade ao ar entre os provetes antes e depois de efectuados os tratamentos é muito pequena.

Posteriormente, foram realizados ensaios com tempos de residência numa solução de NaOH 20% W/W muito superiores aos utilizados anteriormente.

Tabela III.4-Permeabilidades ao ar provetes sujeitos a tratamento com sol. NaOH 20%.

T.Resid. Sol. NaOH 20% (s)	NºProvete	Permeabilidade (l/m ² .s) esp. 1mm			
		Inicial	Final	Dif	Méd.
60	1	210	185	-25	-27
60	2	165	170	5	
60	3	210	150	-60	
180	4	220	245	25	83
180	5	185	310	125	
180	6	245	345	100	
360	7	170	365	195	280
360	8	185	570	385	
360	9	220	480	260	
720	10	205	640	435	630
720	11	245	1070	825	
720	12	290	* -	* -	

***-Provete muito degradado (com fendas), pelo que a permeabilidade ao ar iria originar valores falaciosos.**

Nos ensaios realizados utilizando tempos de residência consideravelmente mais longos, continuámos a detectar que deverá existir alguma cristalização de NaOH nas células de PU, apesar do processo de lavagem dos provetes ter sido melhorado, visto que, continuávamos a obter espumas que tinham permeabilidades ao ar menores depois de sujeitas ao tratamento com solução de NaOH. Os valores negativos foram obtidos apenas nas espumas que permaneceram 60s na solução de NaOH. Contudo, nas espumas com tempo de residência maior também deverá ter existido cristalização e deposição de NaOH visto que o processo de lavagem dos provetes é semelhante. O que deverá estar a acontecer, será que a maior abertura celular destas espumas devido à hidrólise das membranas das células se sobrepõe ao efeito provocado pela cristalização de NaOH, tendo-se obtido permeabilidades ao ar superiores às iniciais. Constatou-se que a permeabilidade ao ar está relacionada com o tempo de residência na solução de NaOH. Quanto maior o tempo de residência na solução de NaOH, maior a permeabilidade ao ar. No entanto, as diferenças entre a permeabilidade ao ar inicial e final não serem tão significativas quanto o esperado, mesmo para tempos de residência de 720s. Tendo-se verificado que para estes tempos de residência os provetes começavam a mostrar

deterioração ao nível da sua estabilidade dimensional (aparecimento de fendas) o que poderia originar resultados de permeabilidade ao ar falseados.

Como o controlo da permeabilidade ao ar através do tratamento com uma solução de NaOH se revelou difícil de atingir recorreu-se a provetes produzidos com a mesma formulação química, mas correspondentes a regiões de diferente altura e largura do bloco. Tal como foi demonstrado no ponto 1, existem diferenças significativas na permeabilidade ao ar de provetes que provêm de diferentes regiões do bloco, apesar da formulação química ser exactamente a mesma (tabela V.1). Para obtermos provetes com uma permeabilidade ainda mais alta do que a conseguida em diferentes zonas do bloco, foram utilizados provetes provenientes de uma espuma com uma formulação (formulação B) muito parecida com a formulação A. Mas que devido a pequenas alterações na catálise e proporção de isómeros do isocianato utilizado, apresentavam permeabilidades ao ar muito superiores. Assim, com os provetes recolhidos conseguimos ter uma gama muito diferente de permeabilidades ao ar em espumas muito semelhantes quimicamente e ao nível do tamanho da sua estrutura celular (tabela V.3). Através de análises de SEM destes provetes pudemos, numa primeira fase, determinar se existe uma relação entre a permeabilidade ao ar e área aberta das membranas das células de espuma. Analisou-se ainda, se existiam diferenças no tipo de membranas produzidas por diferenças ao nível das forças físicas a que a espuma é sujeita no processo de produção industrial e devido a mudanças na sua formulação química (catálise e reactividade das matérias-primas).

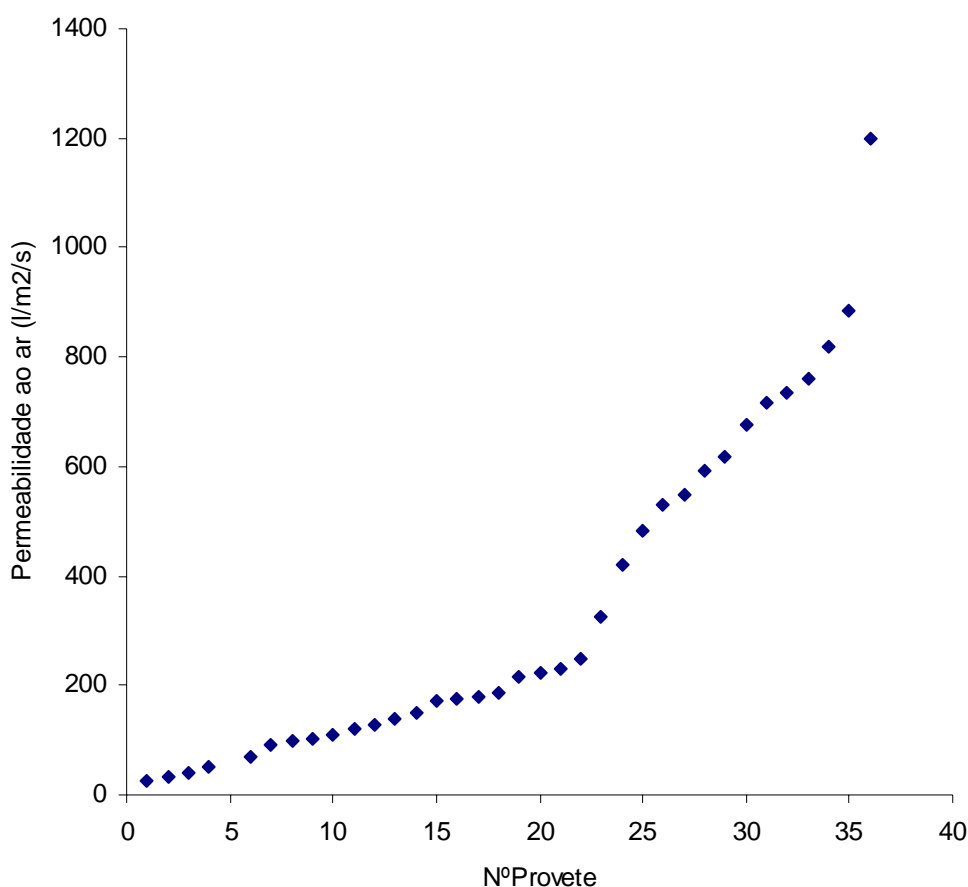


Figura III.7-Gráfico correspondente às permeabilidades dos vários provetes.

Através das imagens de SEM (provetes 1 e 36 fig.V.2), é notório que a área aberta de membrana vai aumentando à medida que a permeabilidade ao ar aumenta. Na figura III.8, correspondentes a imagens de SEM das espumas 1 e 36, que tem valores de permeabilidade de 116 e 5883 l/m².s (valores extrapolados para espessuras de 1mm), podemos observar que existem diferenças muito grandes entre a quantidade de células que apresentam membranas. Na figura III.8. a) quase todas as células têm as membranas intactas. Enquanto na figura III.8 b) apenas são visíveis as estruturas das células.

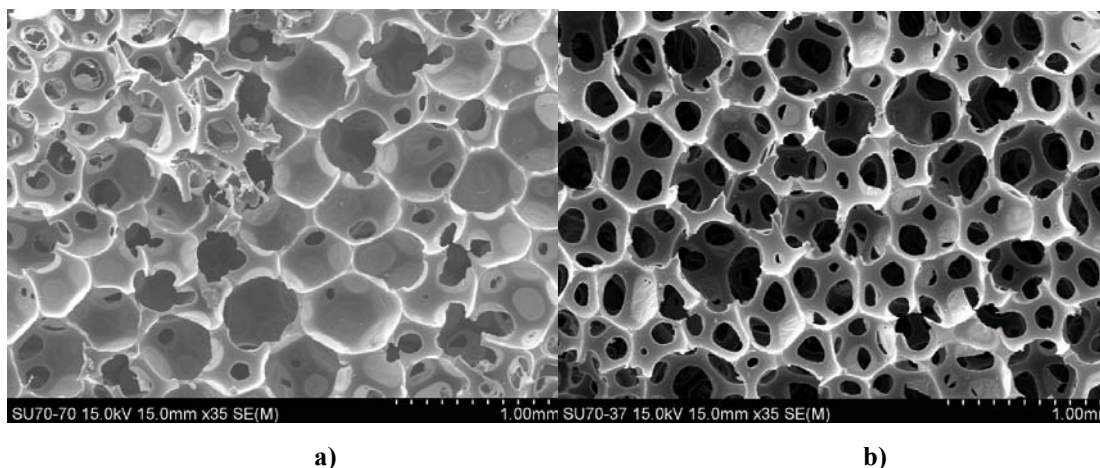


Figura III.8-Fotos de SEM ampliação de 35X dos provetes: a) nº1 e b) 36.

Tal como se pode observar pelas imagens de SEM, o tamanho das células dos provetes da espuma de PU observadas é relativamente homogêneo e não é correlacionável com o aumento de permeabilidade ao ar (figura V.2). As espumas com valores de permeabilidade ao ar menores apresentam células com quase todas as membranas fechadas, mas em quase todas as células existe uma membrana que tem uma pequena área aberta permitindo a libertação de pressão e o evacuar do CO₂ para a célula vizinha.

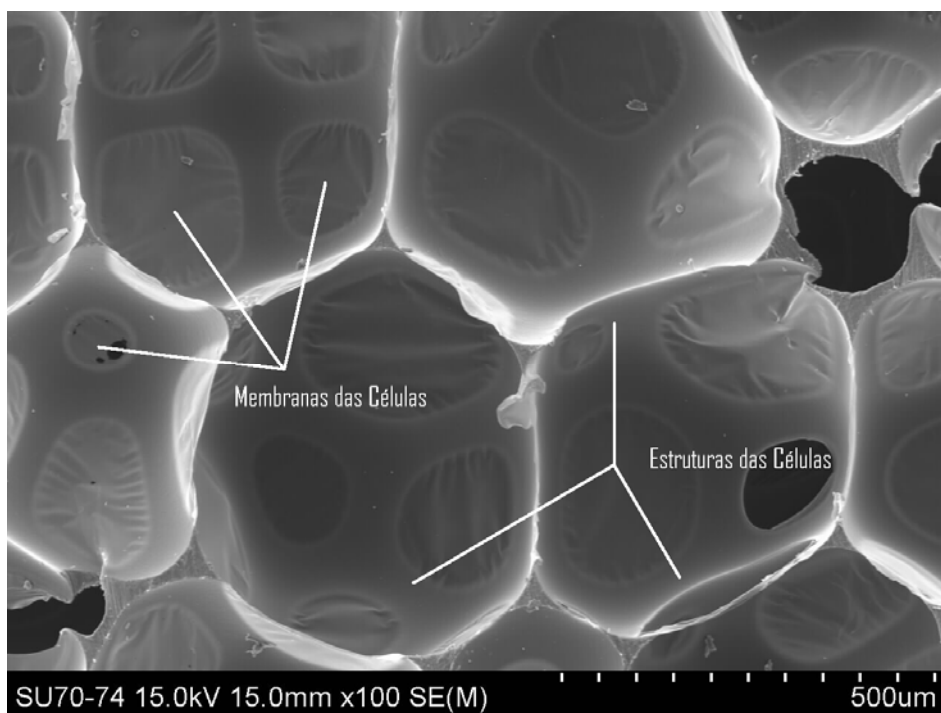


Figura III.9-Esquema da morfologia das células das espumas de PU.

Os pontos de ruptura das membranas têm tendência a aparecer junto à sua periferia, na zona de contacto com as estruturas (figura III.10). Isto está de acordo com o mecanismo de abertura celular nas espumas de poliuretano proposto por X. D. Zhang, H. T. Davis e C. W. Macosko [12], em que é referido que existe uma modificação das propriedades reológicas do polímero aquando da separação de fases provocada pela ureia, e uma diminuição da espessura da membrana nas regiões de maior tensão biaxial, ou seja junto às estruturas (figura III.10).

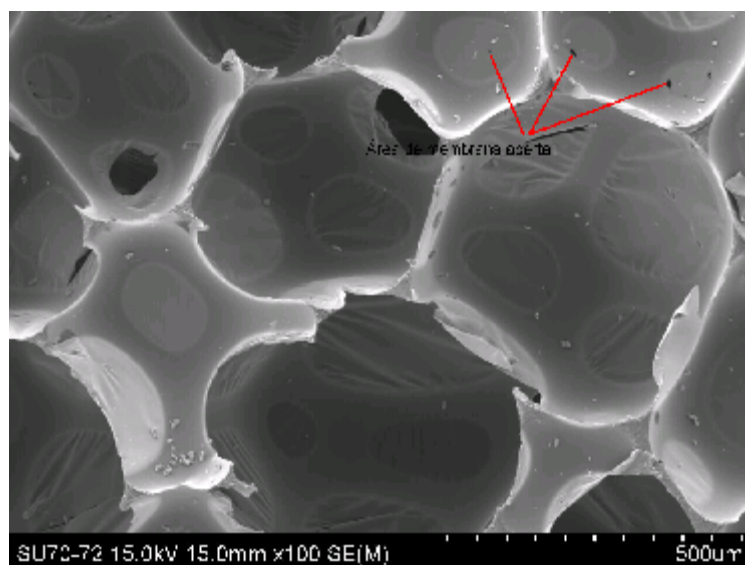


Figura III.10-Imagem de SEM da espuma n.º2 com aumento de 100X.

À medida que a permeabilidade ao ar aumenta é visível que vão aparecendo cada vez mais janelas das células completamente sem membrana (figura V.2). Ou seja, existe uma retracção completa da mesma. Isto acontece normalmente nas janelas mais pequenas das células.

Em face dos resultados obtidos, comprovou-se, como era esperado, que a permeabilidade ao ar nas espumas de PU está intimamente relacionada com a área de membrana aberta e não tanto com o facto de as janelas estarem intactas ou não. É visível pela diferente translucidez das membranas, que em todas as espumas analisadas existiam membranas de diferentes espessuras e que não foram afectadas pelo processo de medição da permeabilidade ao ar, em que se recorre a pressões de 100 KPa. A permeabilidade ao ar medida várias vezes com o mesmo provete não sofreu alterações significativas, indicando

que, a espessura da mesma, não afecta muito a permeabilidade ao ar. Em resumo, do trabalho realizado podemos tirar as seguintes conclusões:

-Podemos obter espumas de baixa permeabilidade ao ar, sem problemas de contracção se potenciarmos o processo de ruptura parcial da membrana das células de PU, já que existe contacto entre uma célula e as adjacentes e ou o exterior através de uma área pequena.

-Em princípio, dependendo do processo da permeação do CO₂ e ar atmosférico, poderemos obter espumas de baixa permeabilidade ao ar e elevada estabilidade dimensional, se tentarmos obter espessuras de membrana muito fina que sejam uma barreira efectiva ao fluxo de ar, mas que permitam minimizar a diferença das velocidades de permeação do CO₂ e ar atmosférico. Esta via só poderá ser seguida se a difusividade for o processo determinante na permeação do CO₂ e ar atmosférico.

3.0-Influência do tipo de isocianato, poliol e relação entre a proporção de grupos OH e NCO na permeação de CO₂ e ar das espumas de PU

Dos resultados obtidos no ponto 1.0 do capítulo II, concluiu-se que a estabilidade dimensional das espumas flexíveis de PU está directamente relacionada com a velocidade de permeação do CO₂ para fora das células de PU e do ar atmosférico para o interior das mesmas. Ou seja, o controlo da permeação das membranas a estes gases pode permitir a produção de espumas com um número elevado de células fechadas e com uma elevada estabilidade dimensional. Como já foi descrito no ponto 7.0 do capítulo I, a permeação de um polímero a um gás está relacionado com a sua estrutura química e a forma como as cadeias poliméricas se organizam para formarem a membrana sólida e claro está, o tipo de gás a ser permeado (raio cinético) e a solubilidade do mesmo na membrana polimérica. Como não podemos modificar o raio cinético dos gases que intervêm no processo de contracção de uma espuma de PU, estudou-se a influência das duas principais matérias-primas que estão presentes nas cadeias poliméricas, que como já foi referido, são os isocianatos e poliois, bem como a influência da proporção entre os grupos NCO e OH provenientes do isocianato e poliol, respectivamente.

A estrutura dos poliois e isocianatos é muito variável, sendo a principal razão pela qual os poliuretanos podem ter um grande número de aplicações. Os poliois podem ser divididos em 2 grandes grupos, os poliois poliéter e poliéster, Neste trabalho, estudou-se apenas a influência dos poliois poliéter. Assim os poliois poliéter utilizados para a produção de espumas flexíveis podem ter diferentes massas moleculares, funcionalidades, percentagem de sólidos (estireno-acrilonitrilo), proporções de EO e PO e diferente distribuição destes monómeros nas várias partes da cadeia polimérica do poliol.

Segundo trabalhos realizados em espumas rígidas verificou-se que poliois baseados em EO apresentam menor permeação a gases devido a terem maiores energias coesivas e um melhor empacotamento das cadeias [16]. O aumento da massa molecular dos poliois é descrito como sendo um factor que aumenta a permeabilidade a gases, já que permite uma maior flexibilidade das cadeias e portanto um aumento do volume livre e consequentemente da difusividade do gás através do polímero. O aumento de massa molecular, também origina uma diferente proporção entre as partes rígidas e flexíveis das cadeias poliméricas de poliuretano. Relativamente à influência da percentagem de sólidos

nos polímeros poliméricos na permeação de gases através de uma membrana de PU, não foram encontradas referências na bibliografia.

Sabe-se que o isocianato utilizado nas formulações das espumas flexíveis de PU, tem uma grande influência na difusividade de um gás através das membranas. As estruturas rígidas promovidas pelos isocianatos têm uma influência muito grande nas reticulações físicas que são responsáveis pela rigidez estrutural das espumas de PU e permitem um melhor ou pior empacotamento das cadeias poliméricas. Teoricamente, se promovermos a obtenção de estruturas rígidas mais lineares, como as obtidas pelo isómero 2,6-TDI, vamos obter um melhor empacotamento das cadeias poliméricas e estruturas rígidas mais compactas e bem formadas. Logo, a permeabilidade a um gás nas membranas de PU formadas por estas estruturas diminuiu. Em face deste conhecimento sobre espumas rígidas de PU, o outro factor que se pretendeu testar neste trabalho foi a influência do índice de TDI. O índice de isocianato mede a relação entre grupos OH e NCO, portanto, deverá ter uma influência bastante grande na permeação a gases das membranas de PU. Possivelmente, quanto maior o índice de isocianato, mais grupos uretano e ureia vamos obter nas cadeias poliméricas e portanto mais segmentos rígidos, que são menos permeáveis ao ar já que aumentam a energia coesiva.

3.1-Síntese das membranas

Para testar a influência da estrutura química das membranas na permeação ao CO₂ e ar atmosférico tentou-se desenvolver um método que permitisse a produção de membranas com uma formulação muito semelhante à das espumas flexíveis de PU.

Numa primeira fase tentou-se produzir membranas utilizando um método desenvolvido por W.A. Kaplan e R.L. Tabor [16]. Este método consistia em simular um ensaio laboratorial de produção de espuma de PU, colocando a mistura reaccional num molde de metal que seria imediatamente prensado numa prensa de pratos aquecidos. Através deste método e utilizando a formulação A obtivemos sempre membranas com um número elevado de poros o que não permitia medir a influência das várias formulações na permeação ao ar atmosférico e ao CO₂.

Posteriormente, repetiu-se o método descrito na 1ª fase, mas alterou-se a formulação, substituindo o silicone por um desespumante de forma a tentar evitar a estabilização das

bolhas de CO₂ formadas. Apesar de termos conseguido melhorar bastante a estrutura das membranas, mesmo assim continuávamos com membranas com uma quantidade elevada de poros. Este método demonstrou ainda que mesmo destabilizando as bolhas de CO₂ não conseguíamos produzir membranas densas. Portanto, para termos membranas densas de PU teríamos de eliminar a reacção da água com isocianato, evitando assim a formação de CO₂. Como queríamos que a estrutura e morfologia das membranas fosse o mais semelhante possível com a das células das membranas de PU, tínhamos de garantir a formação dos segmentos de poliureia nas cadeias poliméricas. Tentou-se mimetizar as estruturas de ureia formadas devido à reacção de CO₂ com a água, através de tolueno diamina (TDA) T-65 e T-80. Segundo o mecanismo deduzido em baixo (figura III.11), poderíamos simular as estruturas de ureia através da substituição de duas moléculas de água por uma de TDA.

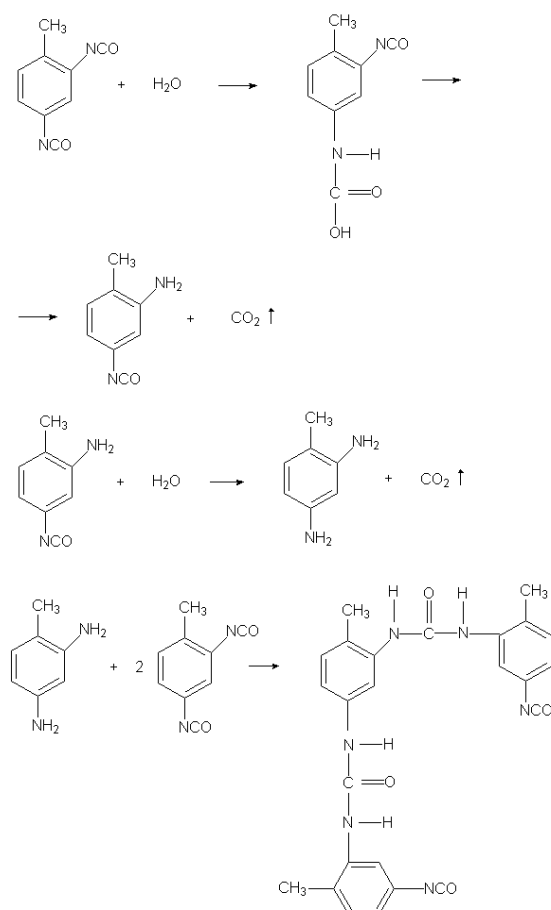


Figura III.11-Mecanismo de formação de uma ureia a partir do isocianato 2,4 TDI.

Como a TDA é sólida à temperatura ambiente e não é solúvel nos poliois, foi necessário aquecer a mesma até 90°C e depois proceder ao processo de polimerização em massa. Um

dos problemas que surgiu de imediato foi o facto da cristalização da TDA ocorrer de uma forma muito rápida no seio da mistura reaccional acabando por não reagir com o isocianato. Devido a estes problemas esta via para a produção de membranas foi abandonada.

Como não conseguíamos produzir membranas densas de PU tentando mimetizar a estrutura das ureias com TDA, resolvemos alterar a formulação da espuma não usando aminas e água, para evitar a formação de CO₂. Sabíamos que ao não utilizar água não teríamos a formação de estruturas de poliureia nas membranas e que não simulariamos a morfologia das membranas das espumas flexíveis. Contudo, com este processo conseguíamos simular a influência de cada matéria-prima utilizada na permeação ao CO₂ e ao ar atmosférico. Ou seja, se tivermos valores de permeação ao CO₂ mais baixos com poliois ricos em EO nas membranas realizadas por este método, nas membranas das células das espumas de PU vamos também obter valores mais baixos de permeação apesar de não serem os mesmos.

3.2-Formulações utilizadas

As formulações utilizadas para a produção das várias membranas foram baseadas na formulação A. No entanto, para conseguirmos obter membranas densas foi necessário retirar a água da formulação e alterar parcialmente a catálise. Nas várias formulações foram modificados os poliois e isocianatos utilizados e também a proporção entre grupos NCO e OH. Assim, obtivemos membranas com diferentes propriedades mecânicas e químicas (tabela III.5). Em alguns casos, as membranas tinham tendência para rasgar e apresentavam um “tack” bastante acentuado, sendo impossível retirá-las do molde onde foram produzidas. Nas membranas F e J, aumentou-se o índice de isocianato (possibilidade de ocorrência de maior reticulações) de forma a conseguirmos produzir membranas que rasgassem menos e com menos “tack”.

Tabela III.5- Características físicas das membranas produzidas.

Membrana	Consistência	Cor	Bolhas	Tack
E	Membrana elástica e resistente	Branca	Não tinha	Pouco
F	Membrana muito elástica mas com tendência a rasgar	Transparente	Não tinha	Muito
G	Membrana muito elástica mas com tendência a rasgar	Branca	Não tinha	Muito
H	Membrana muito elástica e com muita tendência para rasgar	Transparente	Tinha Algumas	Muito
I	Membrana elástica e resistente	Branca	Não tinha	Algum
J	Membrana muito elástica mas com tendência a rasgar	Branca	Não tinha	Pouco
K	Membrana elástica e resistente	Amarelada	Não tinha	Muito pouco
L	Membrana elástica e resistente	Branca	Não tinha	Muito pouco
M	Membrana elástica e resistente	Branca	Não tinha	Algum
N	Membrana elástica e resistente	Branca	Não tinha	Algum
O	Membrana elástica e resistente	Branca	Não tinha	Pouco

3.3- Caracterização da espessura das membranas sintetizadas

A espessura das membranas foi obtida através da utilização de imagens de SEM. Como podemos observar na figura III.12 esta técnica permitiu a determinação da espessura das membranas com uma precisão bastante grande. Através desta técnica também foi possível observar o tipo de membrana formada e se esta continha bolhas ou poros no seu interior.

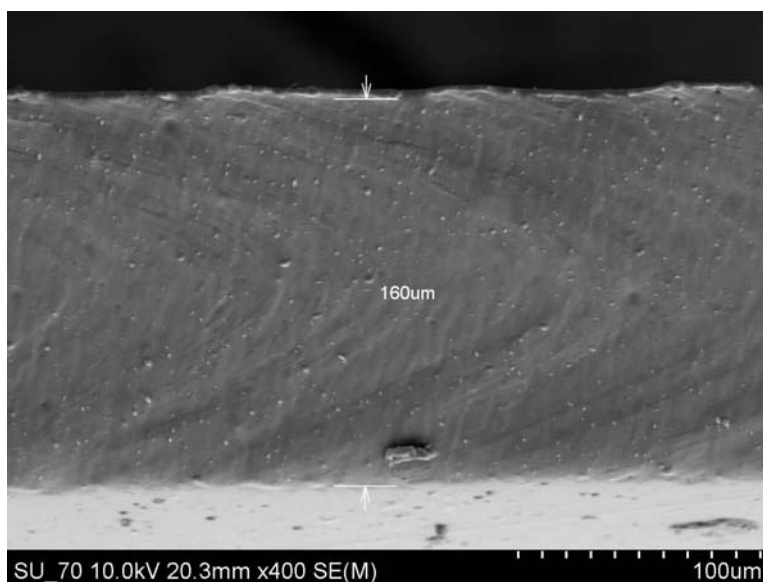


Figura III.12- Imagem SEM membrana formulação N, utilizada para determinação de espessura.

A membrana correspondente à formulação K apesar de aparentar estar completamente densa quando observada a olho nu tinha bastantes bolhas no seu interior que foram visível através das imagens de SEM (figura III.13).

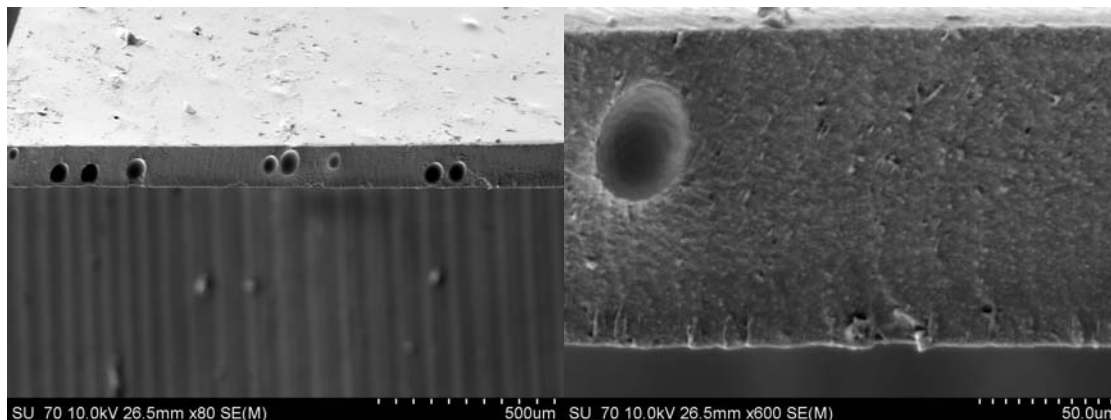


Figura III.13-Imagens de SEM da membrana correspondente à formulação K, onde são visíveis bolhas no seu interior.

As restantes membranas produzidas aparentavam ser densas, sendo visíveis em algumas micro-bolhas quase imperceptíveis.

Tabela III.6-Espessuras das membranas determinadas por SEM.

Membrana	Espessura (μm)
E	81,4
I	97,9
K	120,0
L	93,9
M	125,0
N	160,0
O	120,0

3.4-Determinação da selectividade das membranas ao CO₂/ar atmosférico

Com o trabalho experimental realizado, conseguiu-se desenvolver um método de síntese de membranas de PU que permitiu analisar a influência das diferentes matérias-primas utilizadas na produção de espumas de PU de baixa permeabilidade ao ar. Devido à dificuldade de produção de membranas densas com a utilização de água, as membranas produzidas não reproduzem a morfologia exacta das membranas das células das espumas de PU. Assim, o estudo realizado com as membranas em causa apenas permitiu testar comparativamente a influência das diferentes estruturas químicas das matérias-primas utilizadas, na selectividade ao CO₂ e ar atmosférico. A influência das matérias-primas na morfologia das estruturas poliméricas não pôde ser testada visto que ao não utilizarmos a água não existiu a formação de estruturas rígidas de poliureia que têm tendência para se organizarem em estruturas rígidas. Mesmo não tendo sido utilizada água na produção das membranas, alguns políeis devido a terem uma estrutura com uma grande percentagem de óxido de etileno e consequentemente uma grande tendência para a absorção de água, originaram membranas com pequenas bolhas (Membrana H), perfeitamente visíveis a olho nu. Para além deste facto, estas membranas tinham uma rigidez estrutural muito fraca, talvez devido ao facto de o polioli utilizado na sua síntese ter uma massa molecular elevada e da sua cadeia polimérica ser muito flexível. As membranas F e G produzidas com políeis com uma menor quantidade de sólidos de estireno-acrilonitrilo apresentavam um “tack” bastante elevado pelo que não se conseguiram tirar do molde nem manusear. No caso da formulação da membrana G, como esta era vital para o estudo da influência da quantidade de sólidos de estireno-acrilonitrilo, foi feita uma correcção da mesma. Aumentou-se o índice de isocianato de 116% para 122% e conseguiu-se obter uma membrana com menos “tack” (membrana N). A membrana J produzida com TDI T-65 rasgava com muita facilidade, pelo que também era muito difícil de retirar do molde. Para melhorar esta propriedade, aumentou-se o índice de isocianato de 116% para 122% (membrana O), resolvendo assim o problema. Após a análise das membranas com SEM foi possível verificar que a maioria delas apresentava uma estrutura densa (figuras V.11 a V.14 apêndice H). Apenas na membrana K foi visível a presença de bolhas de grandes dimensões, que estarão relacionadas com a utilização, nesta formulação, de um isocianato de maior viscosidade que promove um aumento da viscosidade inicial da mistura

reaccional, tornando mais difícil a libertação das pequenas bolhas resultantes da agitação das matérias-primas.

Para a determinação da selectividade das membranas face à permeação do CO₂ e ar atmosférico utilizou-se o método de “time-lag”. Este método permitiu a obtenção de ensaios bastante reproduzíveis.

Para diferentes repetições de ensaios de uma membrana com o mesmo gás, obtiveram-se gráficos com uma sobreposição bastante boa. Apenas foi rejeitado o ensaio 2 com CO₂ para a membrana L, já que originou um gráfico com um declive menor do que os outros 3 ensaios realizados. Como conseguimos determinar a espessura das membranas, também foi possível determinar a difusividade das membranas para o caso do CO₂ que apresentava um time-lag bem visível nos gráficos. No caso do ar atmosférico não se detectou nenhum time-lag para todas as membranas produzidas. Ou seja, calculando a ordenada na origem da recta ajustada para a região do estado estacionário, obtivemos valores negativos da mesma. Este facto deverá estar relacionado com os erros do método na obtenção das pressões no permeado. A obtenção de valores de time-lag muito mais pequenos para o caso do ar atmosférico não era esperada, visto que o raio cinético do CO₂ é inferior ao do N₂ e O₂. Sendo este o factor determinante da difusividade e consequentemente do “time-lag”, para membranas densas ou cujo poros não estejam da ordem de grandeza dos raios cinéticos. O time-lag segundo a equação 13 é inversamente proporcional à difusividade para a mesma espessura. Mesmo que as membranas apresentassem poros cujo tamanho estivesse na ordem de grandeza dos raios cinéticos do CO₂ (3,3Å), O₂ (3,46Å) e N₂ (3,64Å) [18,19], a difusividade do CO₂ seria sempre favorecida. Os valores das difusividades têm de ser corrigidos por um coeficiente de tortuosidade já que os políeis utilizados para a produção destas membranas tinham partículas poliméricas rígidas de estireno-acrilonitrilo em diferentes quantidades. Este coeficiente de tortuosidade parece explicar a maior difusividade para o caso das membranas I e N já que estas têm uma percentagem de sólidos mais baixa (tabela III.7).

Tabela III.7-Valores de Difusividade para as membranas produzidas.

Membrana	Gás	Difusividade $\times 10^{-8}$ (cm ² /s)	Partículas (S/NA) (%)	Difusividade Corrigida $\times 10^{-8}$ (cm ² /s)
E	CO ₂	24,6	0,38	9,32
	Ar	-	-	-
I	CO ₂	177,7	0,13	22,92
	Ar	-	-	-
K	CO ₂	54,5	0,37	20,00
	Ar	-	-	-
L	CO ₂	47,1	0,38	17,80
	Ar	-	-	-
M	CO ₂	46,7	0,38	17,79
	Ar	-	-	-
N	CO ₂	212,0	0,08	17,17
	Ar	-	-	-
O	CO ₂	54,9	0,37	20,15
	Ar	-	-	-

Apesar de não termos a percentagem de sólidos das formulações em volume e muito menos um valor para a tortuosidade (visto que esta depende do número de partículas e da forma das mesmas). Temos a percentagem de sólidos em massa, permitindo obter uma estimativa para a tortuosidade. Se tivermos em conta esta estimativa para os valores das difusividades do CO₂, estas ficam bastante parecidas para todas as membranas, com excepção da correspondente à formulação E (tabela III.7). Esta diferença na difusividade para a formulação E poderá estar associada com uma menor homogeneidade da espessura desta membrana (a espessura tem uma influência ao quadrado no cálculo da difusividade), já que a diferença desta formulação face às outras não justifica esta diferença. Se partirmos deste princípio, poderemos dizer que a difusividade do CO₂ para as diferentes membranas é muito semelhante e não varia com a alteração da estrutura química das matérias-primas utilizadas na sua produção.

Para todas as membranas produzidas a permeação do CO₂ era muito superior à do ar atmosférico. A selectividade das membranas em relação ao CO₂ e ar atmosférico variou entre 9 e 15. Estes valores de selectividade são da mesma ordem de grandeza de outros valores já publicados na bibliografia [18] para a selectividade ao CO₂ e N₂ (78% no ar reconstituído K) de membranas de PU e são concordantes com os resultados obtidos no ponto 1.0 do capítulo II, onde se concluía que a contracção das espumas flexíveis de PU estava relacionada com as permeações do CO₂ e ar atmosférico. No entanto, não podemos

afirmar que existe uma diferença entre 9 e 15 vezes da velocidade de permeação do CO_2 para fora das células de PU e do ar atmosférico para dentro das mesmas, visto que com estas membranas não reproduzimos a morfologia e grupos ureia que ocorrem nas espumas de PU.

Se partimos do princípio que a difusividade do ar atmosférico é extremamente elevada devido à ausência de “time-lag”, podemos dizer que a diferença de permeações de uma ordem de grandeza obtida entre o CO_2 e ar atmosférico estará relacionada com a maior sorção do CO_2 .

As selectividades das membranas foram muito semelhantes com excepção da membrana I. Na formulação da membrana I foi utilizado um poliol com uma massa molecular mais elevada e com um maior número de hidroxilos primários. Originando portanto, membranas mais elásticas, com uma maior distância entre os segmentos rígidos e entre reticulações químicas. Devido a esta membrana ter uma percentagem de sólidos de SAN relativamente baixa e menos reticulações, também é a menos dura. Apesar de a membrana I ser a mais elástica, esta não parece ser a razão pela qual tem uma maior selectividade. As membranas O e E têm uma rigidez muito diferente, já que a membrana E tem uma proporção de grupos NCO/OH muito menos elevada e é produzida com um diisocinato com uma menor percentagem do isómero 2,6 (com menor impedimento estérico para a formação de reticulações físicas), e têm valores de selectividades semelhantes. Para além deste facto, parece lógico que a rigidez de uma estrutura esteja mais relacionada com o processo de difusão do que com o processo de solubilidade, já que para o processo de difusão é necessário o movimento das cadeias molecular umas em relação às outras para permitir a passagem das moléculas de gás. Pelos resultados obtidos, aparenta que o factor que contribui para a maior permeação do CO_2 em relação ao ar atmosférico é a solubilidade. Logo a menor rigidez da membrana I não aparenta ser o motivo pelo qual a selectividade aumentou.

Tabela III.8-Valores das selectividades (α) CO₂/Ar para as várias membranas ensaiadas.

Membrana	α (Co2/Ar)
E	10,7
I	15,0
K	9,9
L	9,0
M	10,3
N	10,1
O	10,4

Todos os indícios obtidos parecem indicar que a maior interacção do CO₂ em relação ao ar atmosférico com a cadeia polimérica do polioliol é o factor determinante para a maior solubilidade do CO₂. Ou seja, com o aumento da massa molecular do polioliol vamos obter uma superfície maior para as interacções com o CO₂ e portanto uma maior solubilidade do mesmo e consequentemente uma maior permeação. Como aparentemente o ar atmosférico não interage com a cadeia polimérica do polioliol visto que a solubilidade ao ar aparenta ser muito baixa, a permeação da membrana I face ao ar atmosférico não vai aumentar e consequentemente a sua selectividade face ao CO₂ e ar atmosférico irá aumentar.

Para além do estudo da massa molecular do polioliol utilizado nas formulações, também foi estudada a influência do tipo de isocianato, da percentagem de sólidos SAN e da proporção entre o NCO/OH na selectividade das membranas.

As membranas E e K têm exactamente a mesma formulação mas isocianatos com uma estrutura muito diferente. A membrana E foi produzida com um isocianato com funcionalidade 2 e apenas com um anel aromático, enquanto a membrana K foi produzida com isocinato de funcionalidade 2,7 e com 2 ou mais anéis aromáticos. Contudo, as selectividades de ambas as membranas são muito parecidas. Também as membranas L e O apresentam selectividades muito semelhantes mas foram produzidas com isocinatos com diferentes proporções de isómeros e portanto com diferentes impedimentos estéricos. Daqui se conclui que a parte rígida dos PU em termos de estrutura química aparenta não aparenta ter muita influência na selectividade ao CO₂/ar atmosférico. Apenas podemos tirar esta conclusão em termos de estrutura química e não de morfologia, visto que, como já foi referido, sem a formação das poliureias não estamos a reproduzir a morfologia das espumas flexíveis de PU. Estes resultados vieram reforçar a ideia que a solubilidade do

CO₂ é promovida pela parte flexível da cadeia polimérica. Relativamente à influência da percentagem de sólidos SAN na selectividade, esta parece não ter grande influência na selectividade. As membranas L e N foram produzidas com uma formulação quase idêntica apenas com uma diferença de 30% na percentagem de sólidos. No entanto, os valores das selectividades são idênticos. Como já foi referido, sabe-se que as partículas sólidas provocam alterações na difusividade dos gases nas membranas. Caso a difusividade fosse o factor determinante nas diferentes permeações do CO₂ e ar atmosférico seria de esperar diferentes selectividades para as membranas L e N. Este dado reforça a ideia que a solubilidade é o factor determinante na selectividade das membranas de PU.

Capítulo IV -Conclusões e Trabalho Futuro

1.0-Conclusões

Com o trabalho desenvolvido conseguiu-se esclarecer o mecanismo pelo qual as espumas flexíveis de PU de célula fechada têm tendência a contrair. Foi possível verificar que a diferente velocidade de permeação do CO₂ e ar atmosférico é o principal factor que origina uma diferença de pressão entre o exterior e o interior das células de PU, originando a contracção das mesmas. Para o estudo deste fenómeno foi desenvolvido um método que permite seguir a estabilidade dimensional das espumas ou longo do tempo, podendo ser utilizado para trabalhos futuros. No decorrer deste estudo também se conclui que existe uma diferença significativa de permeabilidades ao ar ao longo da altura e largura dos blocos de espuma, tendo-se observado uma maior constância desta propriedade física ao longo do comprimento do mesmo.

A influência da estrutura das membranas das células de PU na permeabilidade ao ar também foi objecto de estudo neste trabalho. Foi ensaiada a influência entre a área de membrana aberta nas células de PU e a permeabilidade ao ar, tendo-se concluído que é possível obter espumas de baixa permeabilidade ao ar mas com um grande número de células abertas. Bastando para este efeito, controlar o processo de abertura celular nas membranas das células de PU, promovendo-se o aparecimento de pequenas aberturas nos extremos das membranas das células de PU, sem o retraimento completo da membrana. Pensa-se que este processo pode ser controlado a partir da catálise e estabilização (silicones) das formulações das espumas flexíveis. Ou seja, através da modificação da distribuição de espessuras das membranas das células de PU e do comportamento reológico do polímero que as constitui poderemos originar membranas com uma elevada área fechada mas com pequenas aberturas que permitirão trocas gasosas com a mesma velocidade entre células adjacentes e ou com o exterior.

Para o estudo da influência da estrutura química das matérias-primas utilizadas no fabrico das membranas foi desenvolvido um método para o seu fabrico. Tendo-se conseguido obter membranas densas para a maior parte dos casos. Contudo, foi necessário realizar alterações entre a formulação utilizada para o fabrico das espumas e membranas, não se

conseguindo simular a morfologia das membranas e assim testar a influência da mesma na selectividade das formulações das espumas de PU face ao CO₂ e ar atmosférico.

Com o estudo realizado pudemos verificar que a diferença de permeabilidades entre o CO₂ e ar atmosférico está relacionada com a solubilidade do CO₂ nas membranas de PU. A difusividade parece não ter grande influência na diferente velocidade de permeação. Também se verificou que a massa molecular do poliol tem uma grande influência na solubilidade do CO₂, aparentando que esta é regulada pela parte flexível da cadeia polimérica. Como a solubilidade do ar atmosférico é baixa, não é influenciada pelo aumento da parte flexível do PU e consequentemente a selectividade aumenta para poliois com maior massa molecular. A parte rígida da cadeia polimérica do PU aparenta não ter grande influência na selectividade ao CO₂ e ar atmosférico para o caso das espumas flexíveis de PU, pelo menos em relação à sua estrutura química. Utilizando diferentes isocianatos com diferentes estruturas químicas obtivemos valores de selectividades bastante semelhantes. A percentagem de sólidos de SAN aparenta ter influência na difusividade das membranas das espumas de PU devido à tortuosidade que estas acrescentam às mesmas. No entanto, como a difusividade não aparenta ser o factor determinante na permeação das membranas de PU a selectividade das membranas não é alterada.

O estudo aqui apresentado permitiu compreender um pouco melhor o processo de contracção das espumas de PU, nomeadamente a influência da selectividade das membranas das células de PU face ao CO₂ e ar atmosférico. Também contribuiu para a melhor compreensão da influência da área de membrana aberta na permeabilidade ao ar das espumas de PU. Pensa-se que este trabalho poderá permitir o desenvolvimento de várias estratégias para a obtenção de formulações de espumas flexíveis de PU com elevada estabilidade dimensional e baixa permeabilidade ao ar.

2.0-Trabalho futuro

No trabalho desenvolvido conseguiu-se identificar a possibilidade de obtermos espumas de baixa permeabilidade ao ar e elevado número de células abertas. Conseguindo-se obter espumas em que as membranas das células têm uma elevada área de membrana fechada mas que comunicam com as células adjacentes e com o exterior através de pequenos orifícios. Pensa-se que uma área bastante interessante e que segundo o trabalho

realizado permitirá a obtenção de bons resultados, seria o estudo da influência da estrutura das aminas e silicones na dispersão de espessuras das membranas das células de PU e da sua influência na reologia do polímero em formação. O controlo deste processo permitiria a obtenção de espumas com elevada permeabilidade ao ar mas sem problemas de contracção.

Outro trabalho futuro que aparenta ser bastante promissor e poderá originar bons resultados, seria o de estudar, à semelhança do que foi realizado, a influência de outras estruturas químicas dos poliois, na selectividade ao CO₂ e ar atmosférico.

Tendo sido identificada a solubilidade do CO₂ como sendo o factor mais importante para a elevada selectividade destas membranas, pensa-se que alterando a estrutura química dos poliois poderemos diminuir a solubilidade deste ao CO₂ e consequentemente obter uma menor selectividade. Assim obteríamos espumas com um elevado número de células fechadas, mas com uma elevada estabilidade dimensional.

Bibliografia

- [1]- Flexible Polyurethane Foams, Ron Herrington, Kathy Hock, Dow Plastics, 1991.
- [2]- Química e Tecnologia de Poliuretanos, Walter Vilar, 3ª Ed., 2004.
- [3]-The Polyurethanes book, David Randall, Steve Lee, John Wiley & Sons, 2002.
- [4]- Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Mihail Ionescu, Rapra Technology, 2005.
- [5]-M. Omoto, K. Umeda, T. Hidai,” Polyether-Based Flexible Polyurethane Foam for Flame Lamination”, Journal of Industrial Textiles, 19, 230, 1990.
- [6]- EUROPUR/ISOPA Flame Lamination Working Group,” Flame Lamination Good Industrial Practise”, 2006.
- [7]-Tyler Housel, “The physics of flexible slabstock foam:Part 1, from raw materials to foam rise”,Urethanes Technology, volume 18, nº2, 2001.
- [8]- Karl-Willi Fries, Jack Ferrand, Horst Klahre, Ercihan Kurt,” MultiFlex™ - Slabstock Equipment Innovations for the New Millennium: Ecological and Economical Revolution in Flexible Foam”, 2001.
- [9]- Yutaka Tamano, Hiroyuki Yoshimura, ” Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines”, Journal of Cellular Plastics, 41, 2005.
- [10]- X. D. Zhang, C. W. Macosko,1 H. T. Davis, A. D. Nikolov, and D. T. Wasan,” Role of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Foam”, Journal of Colloid and Interface Science, 215, 270–279,1999.
- [11]- Tyler Housel, “The physics of flexible slabstock foam:Part 2, Why do cells open, or not?”,Urethanes Technology, volume 18, nº3, 2001.
- [12]- X. D. Zhang, H. T. Davis, and C. W Macosko, “A New Cell Opening Mechanism in Flexible Polyurethane Foam”, Journal of Cellular Plastics, 35: 458 – 476, 1999.
- [13]- Tyler Housel, “Window on cell opening”,Urethanes Technology, volume 18, nº5, 2001.
- [14]- C.Checchini, R. Zanneti, A. Stafani,“The Dimensional Stability of Polyurethane Rigid Foams Blown With CO₂”, Journal of Cellular Plastics, volume 35, 1999.
- [15]- D. R. Moore, W.A. Kaplan, R.L. Tabor, “Low Permeability Polyols for Rigid Foam Applications”, Journal of Cellular Plastics, 35, 1995.
- [16]- W.A. Kaplan, R.L. Tabor, “The Effect of Polymer Structure on the Gas Permeability of Model Polyurethanes”, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 13, 155, 1994.

- [17]- Patrice Tremblay, Martine M. Savard, Jonathan Vermette, Réal Paquin, “Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permition apparatus”, *Journal of Membrane Science*, 282, 2006.
- [18]- Fernanda M. B. Coutinho, Marcia C. Delpech, Maria Elizabeth F. Garcia, “Avaliação das Propriedades Mecânicas e da Permeabilidade a Gases de Membranas Obtida a Partir de Dispersões Aquosas de Poliuretanos à Base de Polibutadieno” *Líquido Hidroxilado, Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.14, nº4, p. 230-234, 2004.
- [19]- Martha L. Cecopieri-Gómez, Joaquín Palacios-Alquisira, J.M. Domínguez, “On the limits of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membranes”, *Journal of Membrane Science*, 293, 2007.
- [20]- Francis J. Norton, “Diffusion of Chlorofluorocarbon Gases in Polymer Films and Foams”, *Journal of Cellular Plastics*, 18; 300, 1982.
- [21]- R. V. Gummaraju, R. F. Pask, H. J. Kolle, S. E. Wujcik, K. A. Reimann, “Evaluation, Modification and Adaptation of an Airflow Test Method for Polyurethane Foams”, *Journal of Cellular Plastics*, Volume 37, 2001.
- [22]- H. Daynes, “The process of diffusion through a rubber membrane”, *Proc. Roy. Soc. A* 97,286, 1920.
- [23]- R.M. Barrer, “Diffusion in and through Solids”, Cambridge University Press, London, 1941.
- [24]- ASTM C914-95, Standard Test for Bulk Density and Volume of solid refractories by wax Immersion, 2004.
- [25]- Chemical Characterisation of Polyurethanes, M.J. Forrest, Rapra Technology, 1999.

Capítulo V -Apêndices

Apêndice A-Permeabilidades ao ar do bloco de espuma produzido na máquina piloto com a formulação A

Tabela V.1-Valores das permeabilidades ao ar ($\text{l/m}^2.\text{s}$) a 100Pa ao longo do comprimento, largura e altura do bloco (espessura dos provetes 5mm).

	1)			2)			3)		
	LE	C	LD	LE	C	LD	LE	C	LD
Cimo	48	47	6	50	49	6	47	50	6
	27	56	9	27	56	11	27	55	12
	31	65	12	32	65	12	32	64	10
	33	66	15	33	68	14	32	67	12
	37	67	19	37	67	19	38	67	20
Meio	36	73	52	36	74	52	35	71	52
	30	77	44	32	77	45	31	76	44
	28	74	38	28	74	38	27	74	38
	30	72	38	30	72	38	30	72	38
	27	75	26	26	75	25	26	75	25
Fundo	8	15	7	8	13	8	7	13	8
	13	30	8	12	30	8	12	32	8
	15	28	11	15	29	13	15	29	12
	18	35	13	18	35	13	18	34	11
	10	41	13	9	41	13	10	41	11

Apêndice B-Variação do volume com o tempo para as espumas de PU ensaiadas

Tabela V.2-Valores do volume dos provetes de espuma formulação A ao longo do tempo para várias temperaturas e com diferentes impermeabilizações.

A (T=23°C)						B (T=23°C, com parafina)				
Tempo (min)	Pprov (g)	Pprov+par (g)	Vt (cm3)	Vespuma (cm3)	ΔV esp (cm3)	Pprov (g)	Pprov+par (g)	Vt (cm3)	Vespuma (cm3)	ΔV esp (cm3)
0	5,249	14,434	130,160	117,039	0%	5,307	30,345	151,336	115,567	0%
10	5,260	12,356	80,188	70,051	40%	5,307	30,367	146,534	110,734	4%
20	5,243	10,578	68,691	61,070	48%	5,307	30,323	144,904	109,167	6%
30	5,278	11,234	64,784	56,275	52%	5,307	30,342	143,353	107,589	7%
40	5,311	9,854	56,946	50,456	57%	5,307	31,412	143,771	106,478	8%
50	5,022	9,345	58,835	52,659	55%	5,307	32,315	144,750	106,167	8%
60	5,133	10,657	63,335	55,444	53%	5,307	30,431	141,973	106,082	8%
C (T=23°C, com parafina)						D (T=23°C, com parafina)				
Tempo (min)	Pprov (g)	Pprov+par (g)	Vt (cm3)	Vespuma (cm3)	ΔV esp (cm3)	Pprov (g)	Pprov+par (g)	Vt (cm3)	Vespuma (cm3)	ΔV esp (cm3)
0	5,289	38,897	162,908	114,897	0%	5,361	22,934	137,56	112,456	0
10	5,289	38,867	161,125	113,156	2%	5,361	22,914	127,388	102,312	9%
20	5,289	38,849	160,726	112,783	2%	5,361	22,945	121,92	96,8	14%
30	5,289	38,840	160,330	112,400	2%	5,361	22,976	115,909	90,745	19%
40	5,289	38,878	162,340	114,356	0%	5,361	22,983	109,519	84,345	25%
50	5,289	38,856	159,959	112,006	3%	5,361	22,971	106,047	80,89	28%
60	5,289	38,835	160,857	112,934	2%	5,361	22,967	102,131	76,98	32%
E (T=116°C)										
Tempo (min)	Psprov (g)	Pprov+par (g)	Vt (cm3)	Vespuma (cm3)	ΔV esp (cm3)					
0	5,145	16,674	132,509	116,039	0%					
10	5,256	11,926	83,580	74,051	36%					
20	5,289	11,673	69,465	60,345	48%					
30	5,324	10,978	70,352	62,275	46%					
40	5,198	10,453	67,963	60,456	48%					
50	5,250	9,965	66,195	59,459	49%					
60	5,300	9,360	65,165	59,365	49%					

Apêndice C-Permeabilidades ao ar das espumas utilizadas para o estudo de SEM

Tabela V.3-Permeabilidades ao ar dos provetes recolhidos em diferentes zonas do bloco e com diferentes formulações.

Nº Proвете	Perm. (l/m ² .s)	Espessura (mm)	Perm. (l/m ² .s) Espessura 1mm	Formulação	Zona Bloco
1	24	4,828	116	A	FL
2	34	5,003	170	A	CL
3	42	4,931	207	A	FL
4	53	4,945	262	A	FL
6	70	4,978	348	A	FC
7	93	4,984	464	A	FL
8	98	4,900	480	A	FC
9	104	4,898	509	A	MC
10	111	4,967	551	A	CC
11	119	4,842	576	A	CC
12	128	4,977	637	A	CL
13	140	4,953	693	A	MC
14	150	4,981	747	A	FC
15	170	4,959	843	A	MC
16	177	4,913	870	A	MC
17	180	4,990	898	A	ML
18	187	4,929	922	A	MC
19	214	5,004	1071	A	ML
20	224	5,001	1120	A	CL
21	230	4,906	1128	A	ML
22	247	4,884	1206	A	CC
23	324	4,887	1583	A	CF
24	422	4,941	2085	B	FL
25	481	4,981	2396	B	FL
26	531	4,944	2625	B	ML
27	549	4,788	2629	B	ML
28	591	4,988	2948	B	ML
29	616	4,959	3055	B	MC
30	675	5,091	3436	B	ML
31	718	4,958	3560	B	ML
32	734	5,001	3671	B	CC
33	760	4,988	3791	B	CC
34	819	4,886	4002	B	CL
35	886	4,995	4426	B	MC
36	1199	4,907	5883	B	CL

Legenda Tabela:

Zonas do bloco onde foram retirados os provetes:

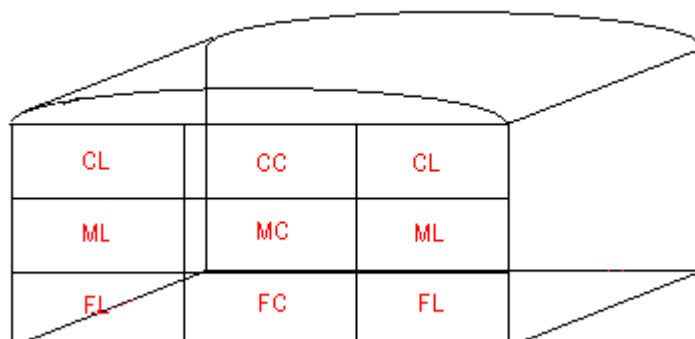
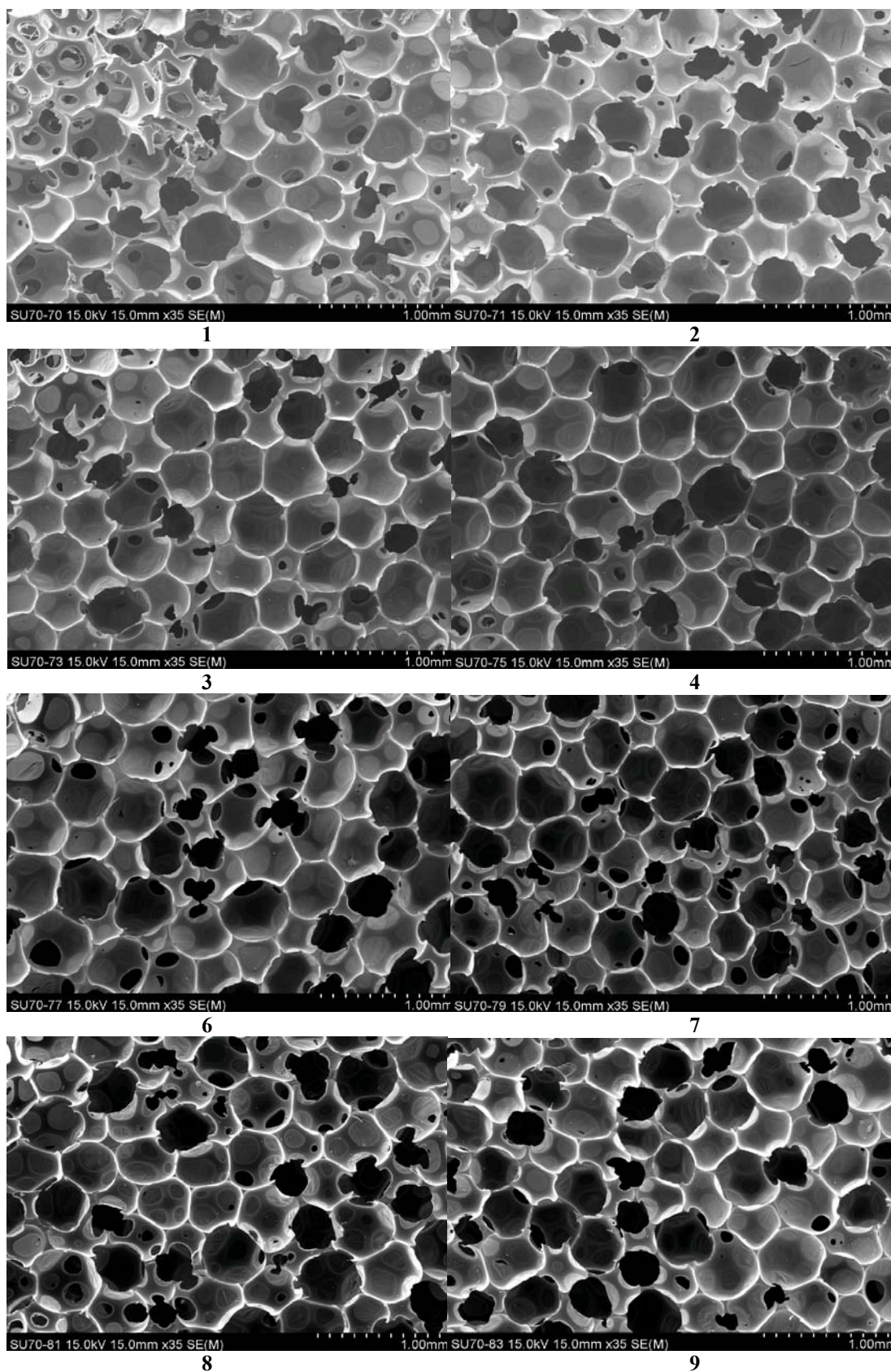
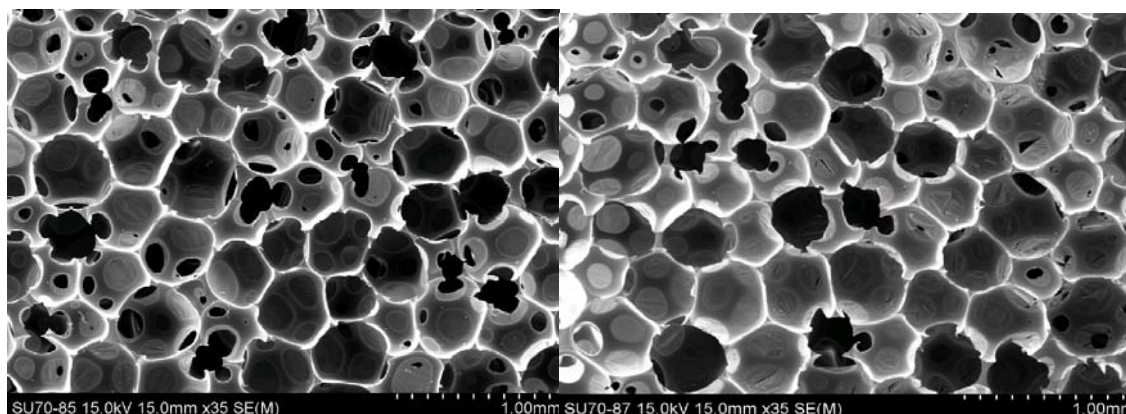


Figura V.1-Esquema dos provetes retirados das várias zonas do bloco.

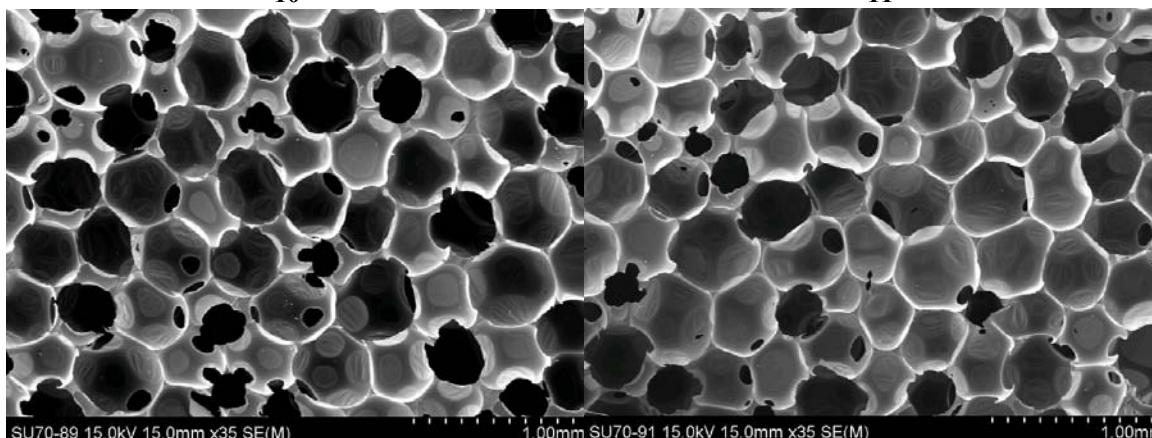
Apêndice D-Imagens de SEM espumas FB de PU





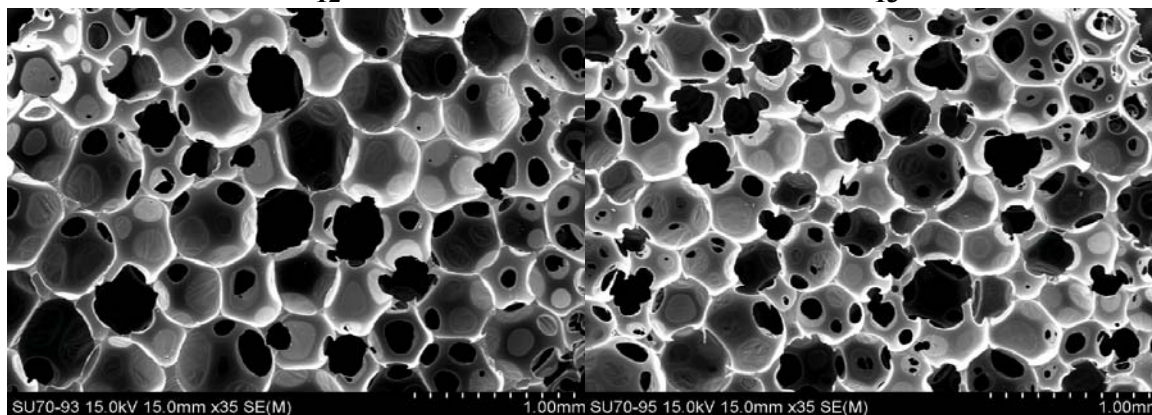
10

11



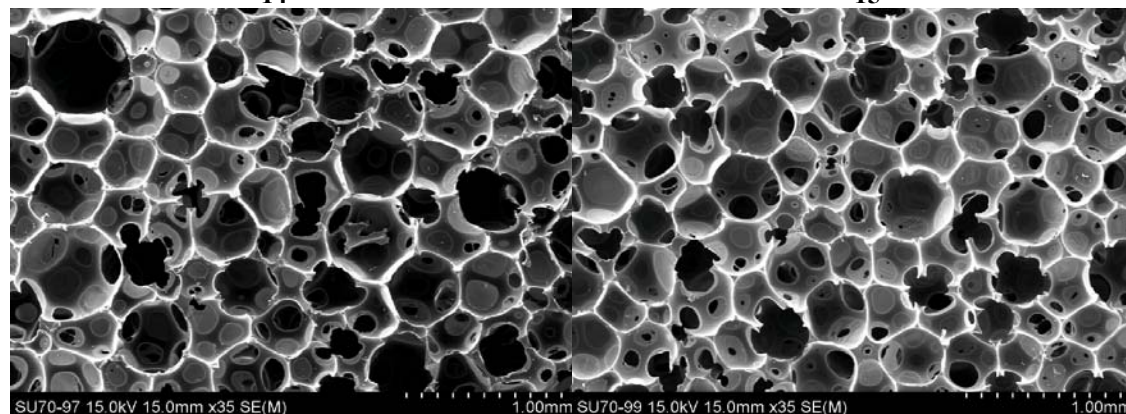
12

13



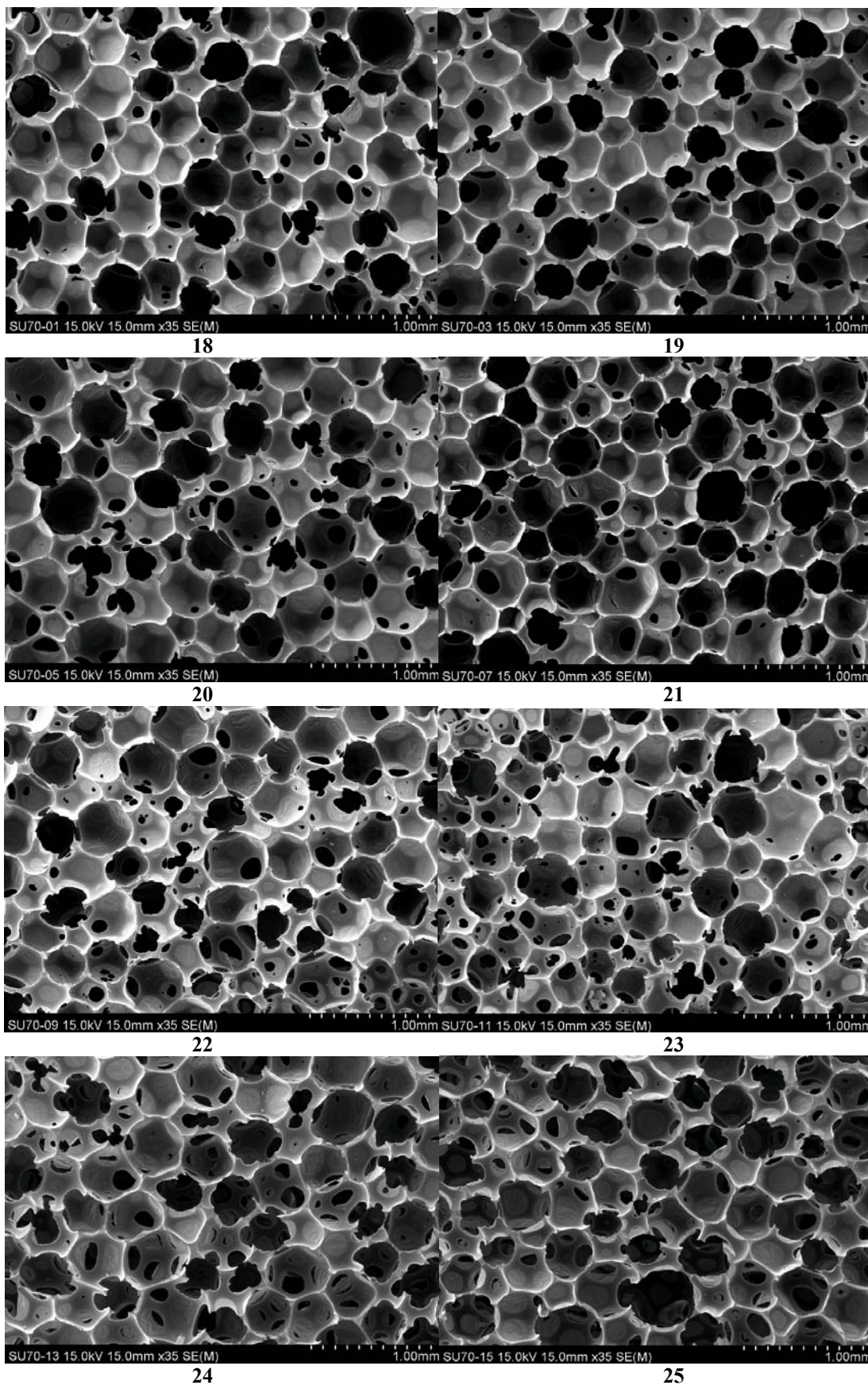
14

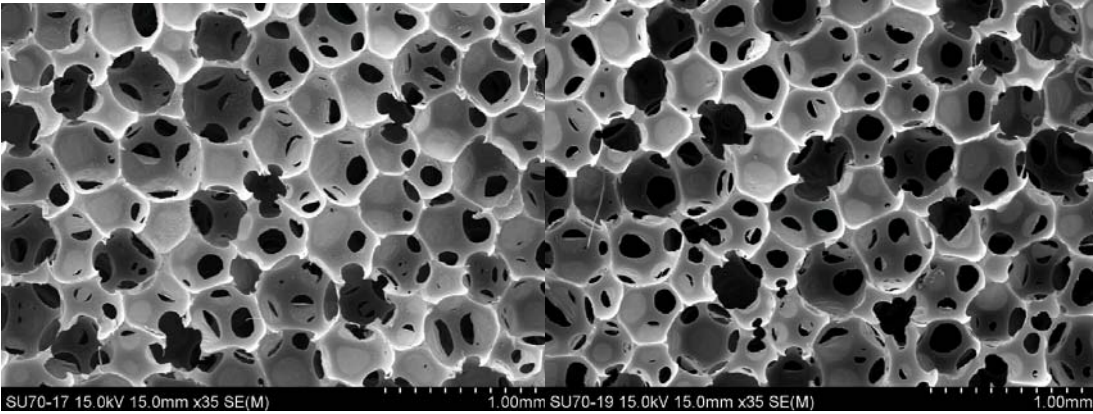
15



16

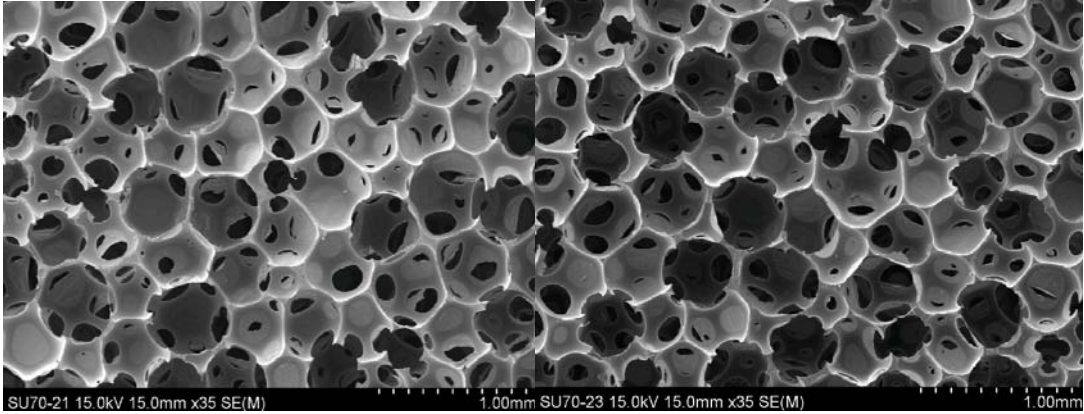
17





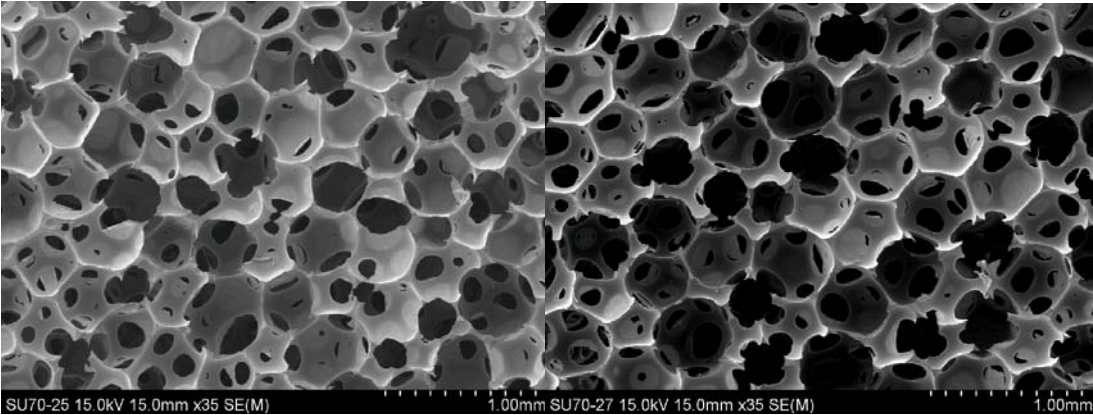
26

27



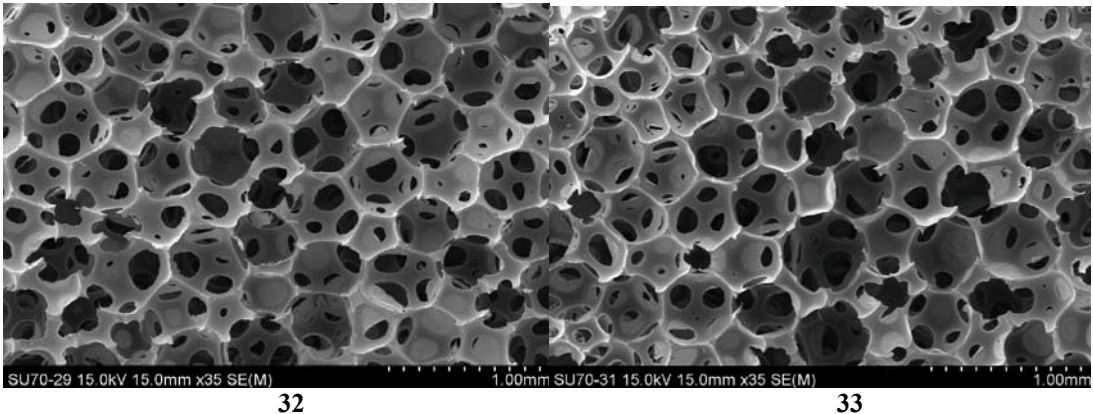
28

29



30

31



32

33

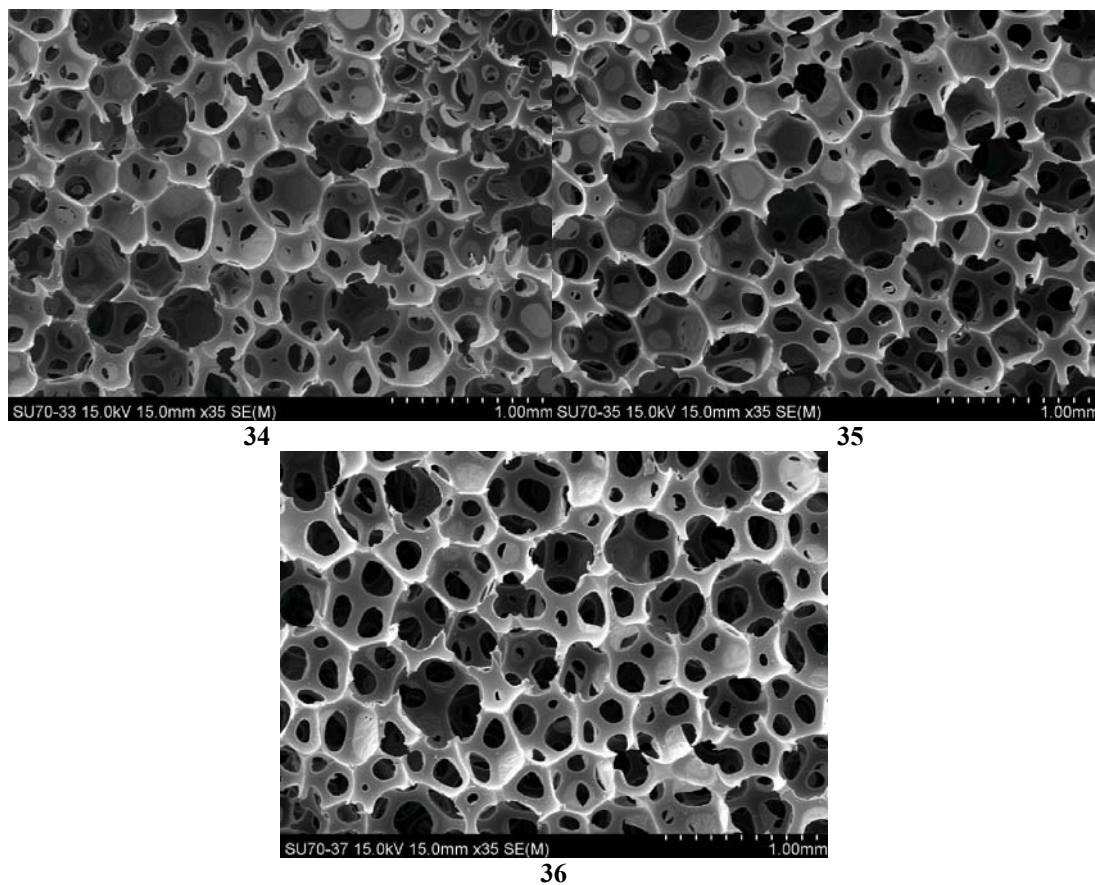


Figura V.2-Imagens SEM dos provetes de espumas formulação A e B numerados de 1 a 36.

Apêndice E- Características das matérias-primas utilizadas para a produção das espumas e membranas de PU

Tabela V.4- Características dos poliois utilizados.

Poliois	MW	%EO	%OH primários	n°OH	Func.	%Sólidos SAN	%S
Poliol A	3500	10	<3	48	3	0	0
Poliol B	3000	10	<3	44	3	10	66
Poliol C	3000	10	<3	28	3	44	66
Poliol D	4700	75	50	36	3	0	0
Poliol E	4800	15	>75	30	3	15	66

Tabela V.5- Características dos isocianatos utilizados.

Isocianato	Designação	%NCO	%isómero			Func.
			2,4	2,6	4,4	
ISO A	Tolueno diisocianato	48,3	80	20	0	2
ISO B	Tolueno diisocianato	48,3	65	35	0	2
ISO C	Metil di-fenil isocianato	30,8	*	*	*	2,8

Apêndice F-Esquema instalação utilizada para a medição da selectividade CO₂/ar

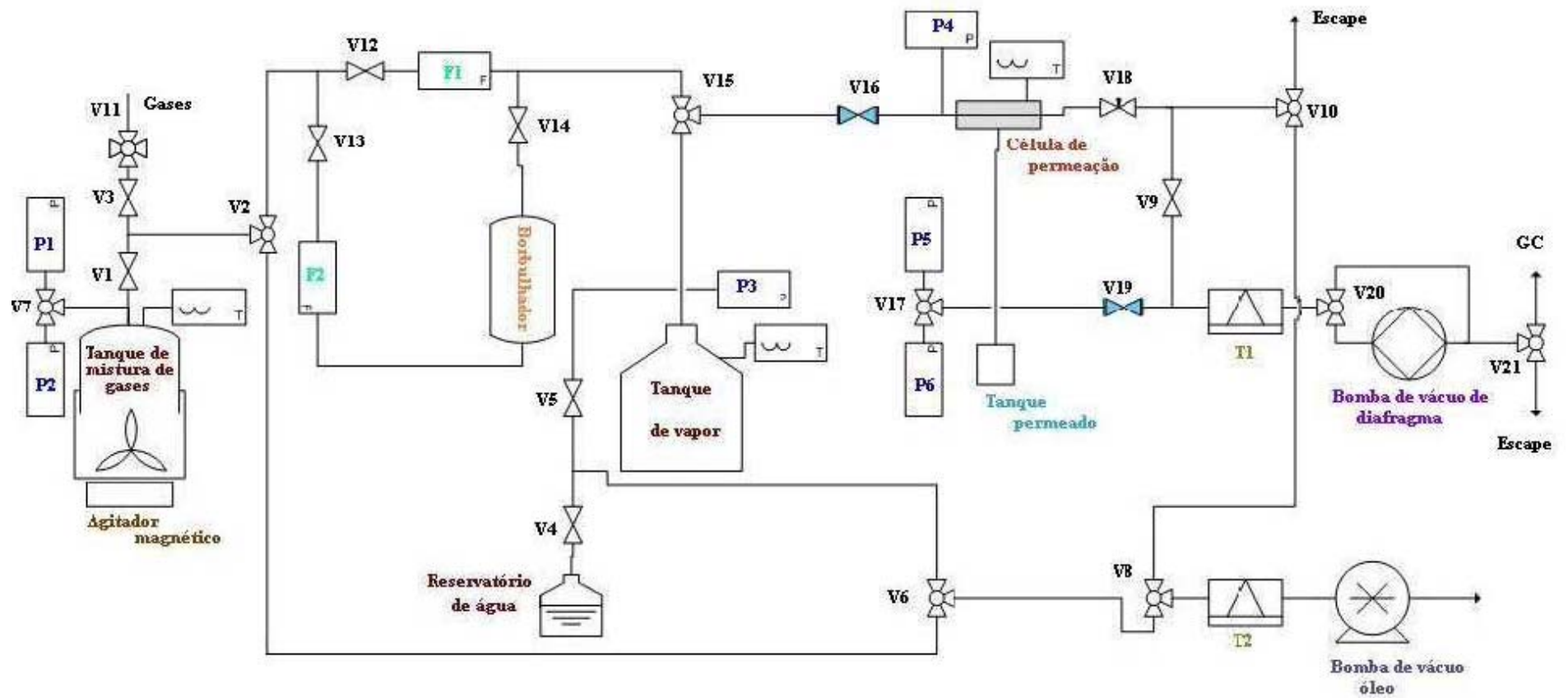


Figura V.3-Esquema da instalação utilizada para medir selectividades membranas PU ao CO₂/ar atmosférico.

Apêndice G-Gráficos P(permeado)/tempo para o ar e CO₂

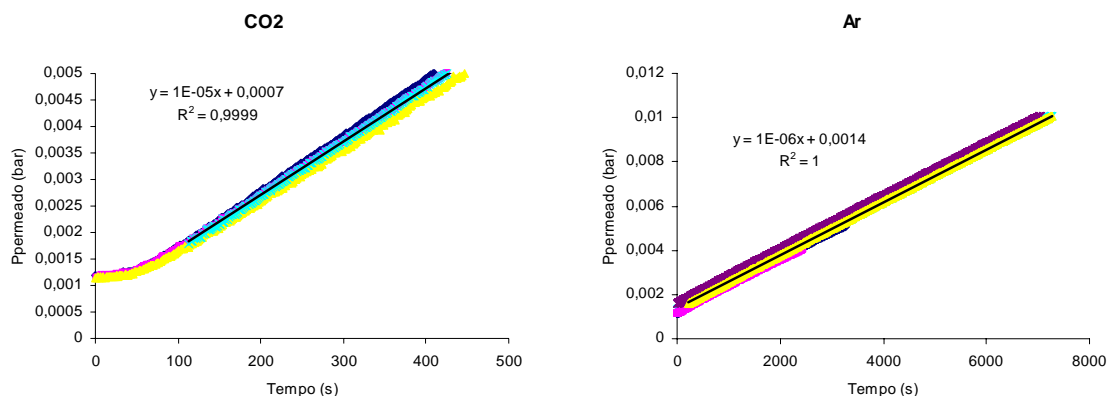


Figura V.4-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar atmosférico e CO₂ para a membrana da formulação E.

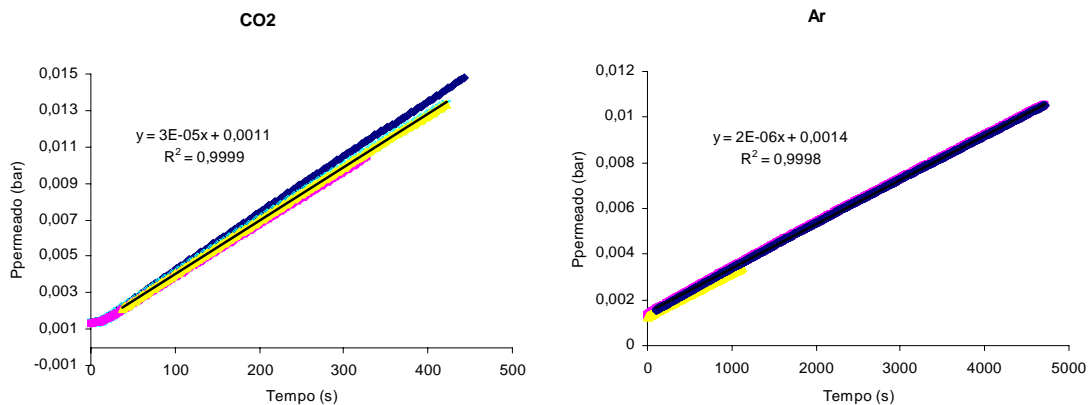


Figura V.5-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO₂ para a membrana da formulação I.

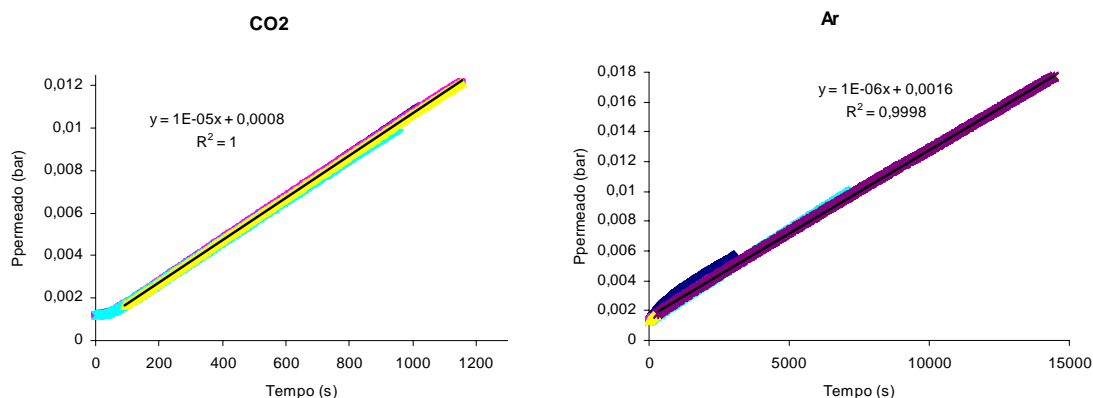


Figura V.6-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO₂ para a membrana da formulação K.

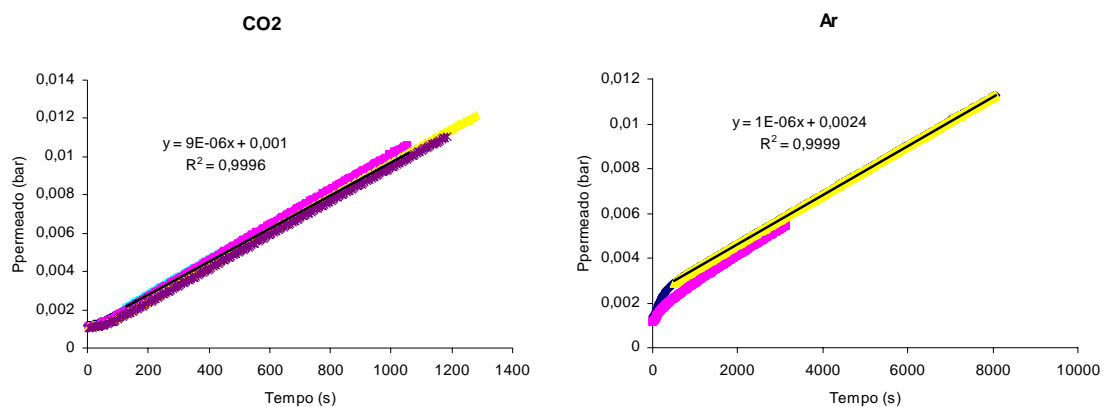


Figura V.7-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO₂ para a membrana da formulação L.

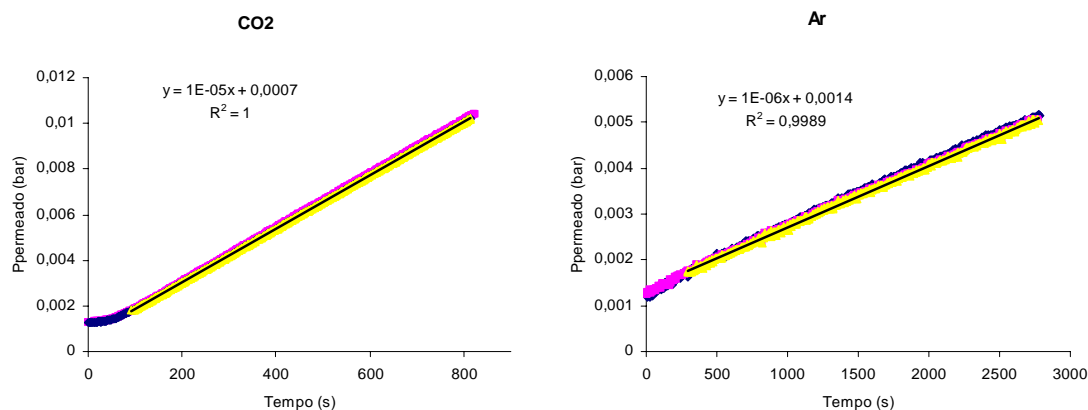


Figura V.8-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO₂ para a membrana da formulação M.

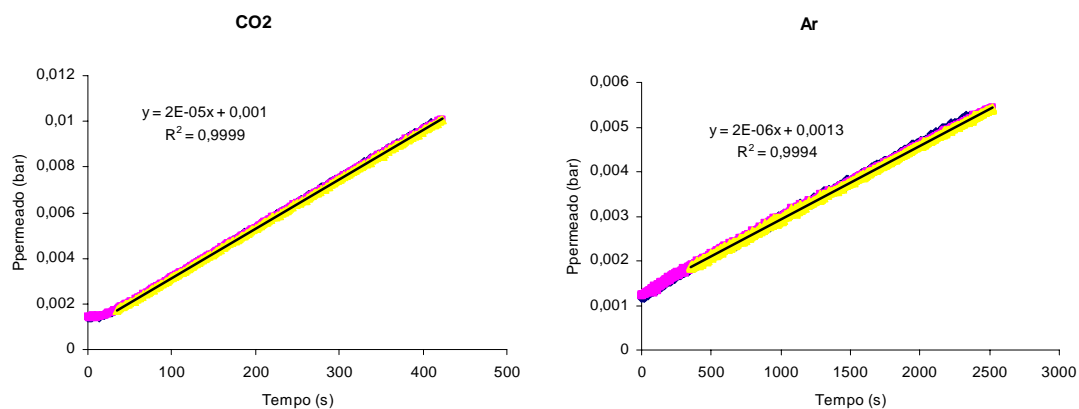


Figura V.9-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO₂ para a membrana da formulação N.

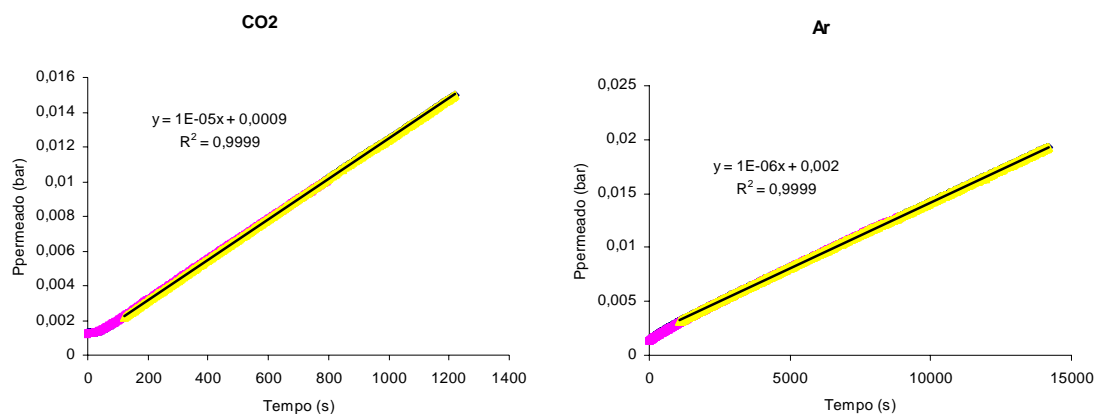


Figura V.10-Gráficos de P(permeado)/tempo para o ar e CO₂ para a membrana da formulação O.

Apêndice H-Fotos SEM das membranas utilizadas para determinação espessura

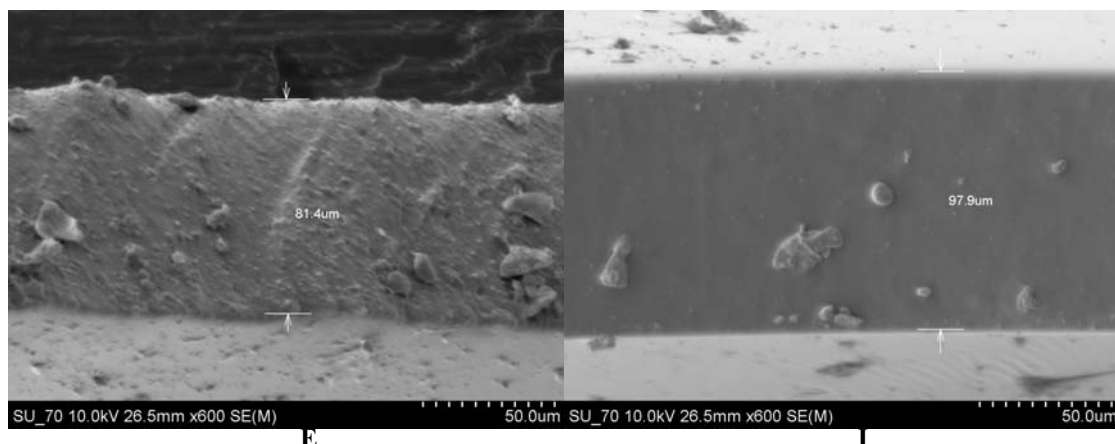


Figura V.11-Determinação da espessura das membranas E e I.

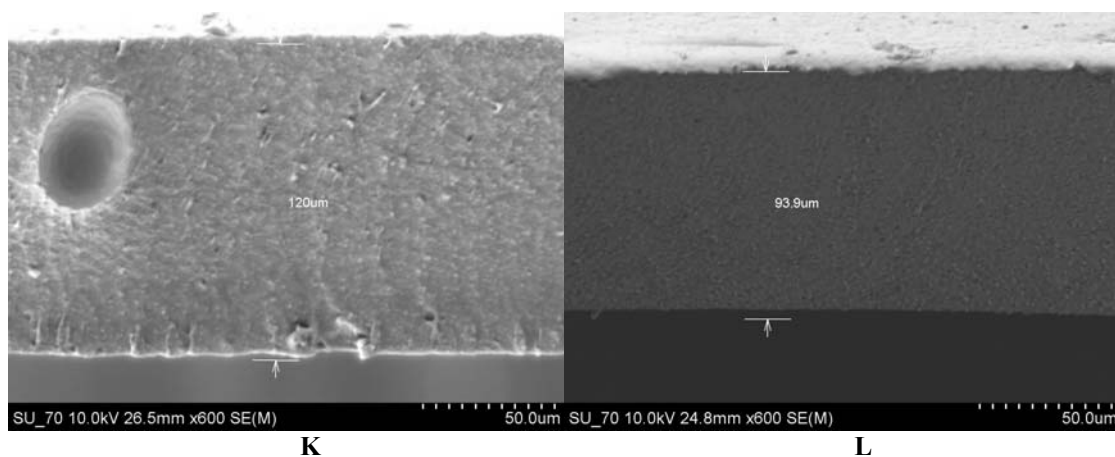


Figura V.12-Determinação da espessura das membranas K e L.

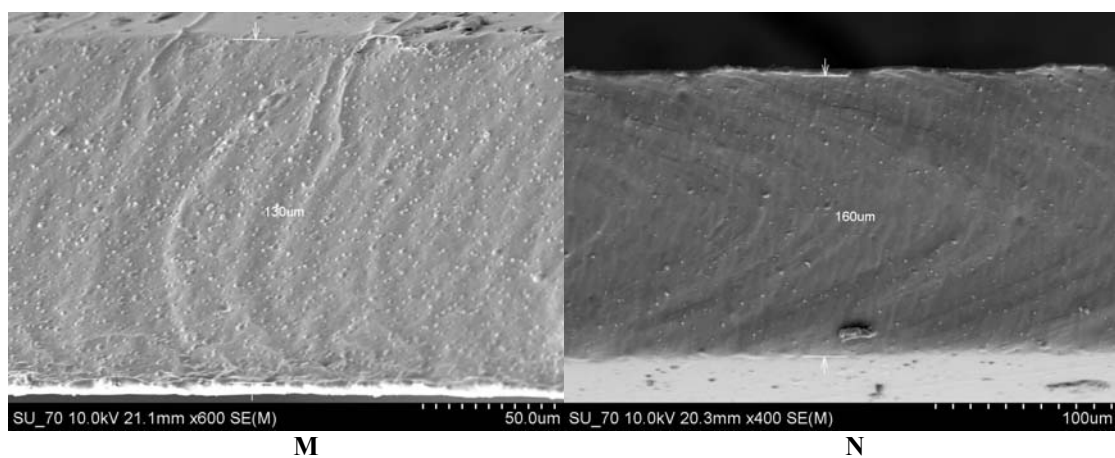
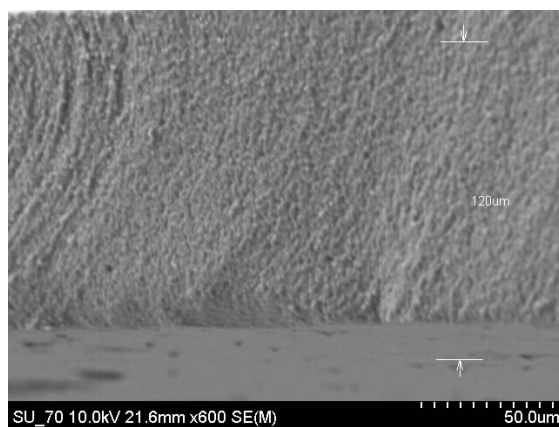


Figura V.13-Determinação da espessura das membranas M e N.



O

Figura V.14-Determinação da espessura da membrana O.